+ 11 h 25

ANNUAIRE
DE CHIMIE.

Cet ouvrage se trouve aussi chez les libraires suivants :

ALGER, L. Hachette et Cie.
AMSTERDAM, { Van Bakkenes. / Delachaux père et fils.
ATHÈNES, Nast.
BAYONNE, Gosse, Jaymebon.
BERLIN, A Duncker, Hirschwald.
BESANÇON, Bintot.
BORDEAUX, Ch. Lawalle, Chaumas.
BOSTON, Tichnor.
BREST, Lepontois, J. Hébert.
BRUXELLES, Tircher.
CONSTANTINOPLE, Wick.
COPENHAGUE, Host.
DUBLIN, { Fannin et Cie. / Hodges, Smith et Cie.
EDIMBOURG, Maclachlan, Stewart et Cie.
FLORENCE, { G. Piatti. / Ricordi et Jouhaud.
GAND, Hoste.
GÊNES, A. Beuf.
GENÈVE, A. Cherbuliez et Cie.
LEIPZIG, { L. Michelsen. / Brockhauss et Avénarius.
LEYDE, { Luchtmans. / Vander Hoeck.
LIÉGE, J. Desoer.
LILLE, Wanackere.
LISBONNE, Rolland et Semiond.
LYON, Ch. Savy.
MADRID, Cas. Monier.
MARSEILLE, Ve Camoin, L. Chaix.
METZ, Lorette, Warion.
MEXICO, H. Brun.
MILAN, Dumolard et fils.
MONTPELLIER, L. Castel, Sevalle.
MOSCOU, { Gauthier et Monighetti. / Urbain et Renaud.
NANCY, Grimblot et Cie.
NANTES, Forest aîné, Sebire.
NAPLES, P. Dufresne.
NEW-YORK, { W. Radde. / Wiley et Putmann.
ODESSA, Sauron et Cie.
PERPIGNAN, Alzine, Julia frères.
PÉTERSBOUG, { Bellizard et Cie. / Hauër et Cie. / Issakoff.
PORTO, A. Moré.
ROCHEFORT, Penard.
ROME, P. Merle.
ROUEN, Edet, Lebrument.
STRASBOURG, { Derivaux. / Ve Levrault. / Treuttel et Würtz.
TOULON, Monge et Villamus.
TOULOUSE, Gimet, Delboy, Senac.
TROYES, Febvre.
TURIN, J. Bocca, Ch. Schiepatti.
UTRECHT, Kemink et fils.
VALPARAISO, Floury.
VIENNE, Rohrmann.

DE L'IMPRIMERIE DE CRAPELET, RUE DE VAUGIRARD, 9.

ANNUAIRE
DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

OU

RÉPERTOIRE

DES DÉCOUVERTES ET DES NOUVEAUX TRAVAUX EN CHIMIE

FAITS DANS LES DIVERSES PARTIES DE L'EUROPE

PAR

E. MILLON ET J. REISET

1847

A PARIS

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE

17, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET

1847

Digitized by the Internet Archive
in 2021 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/s7312id1398202

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

FAITS GÉNÉRAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

1. Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium ..... Page 1
Id. Sur le poids atomique du chlore ..... *ibid.*
Id. Sur l'équivalent du chlore ..... *ibid.*
2. Sur le poids atomique de l'uranium 4
3. Équivalent du chrome 5
4. Justification de quelques poids atomiques ..... *ibid.*
5. Mémoire sur les gaz dissous dans l'eau de mer ..... *ibid.*
6. Sur la décomposition de l'eau en ses gaz constitutifs au moyen de la chaleur 8
7. Conservation de l'eau 10

MÉTALLOIDES LIBRES ET COMBINÉS.

Carbone.

8. Remarques sur la théorie de M. Leplay, touchant la réduction des oxydes métalliques par le charbon ..... *ibid.*

Soufre.

9. Nouvel acide du soufre 14
10. Note sur la falsification de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, par les acides nitrique et nitreux 18
11. Combinaison de l'acide sulfurique avec le bioxyde d'azote ..... *ibid.*

Sélénium.

12. Séparation du sélénium dans la préparation du gaz hydrochlorique ..... *ibid.*

Phosphore.

13. Mémoire sur la fusion du phosphore ..... *ibid.*

Azote.

14. Sur l'existence d'un nouvel oxacide de l'azote, et sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique 19

15. Combinaison de la chaux avec l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote..... Page 20
16. Discussion sur les acides minéraux entre eux..... *ibid.*
17. Influence de la lumière, de la chaleur et de la pile électrique sur l'acide nitrique monohydraté..... 23
Id. Rapport de l'acide hyponitrique avec l'acide sulfureux, le protosulfate de fer et le protochlorure d'étain..... *ibid.*
18. Nitrification spontanée..... 24
19. Recherches sur l'eau régale et sur un produit particulier auquel elle doit ses principales propriétés..... *ibid.*

Chlore.

20. Remarque sur l'eau de chlore..... *ibid.*
Id. Action de l'acide hydrochlorique sur le chlorate de potasse... *ibid.*

Fluor.

21. Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, la composition des fluorures, et le poids atomique du fluor..... 25

Ozone.

22. Sur la nature de l'ozone..... 29
Id. Production particulière du ferricyanide de potassium..... *ibid.*
Id. Sur l'ozone..... *ibid.*
Id. De quelques effets chimiques du platine..... *ibid.*
Id. Influence de l'électricité, du platine et de l'argent sur la lumière du phosphore dans l'air atmosphérique..... *ibid.*

Silicium.

23. Poids spécifique de la silice..... 33
24. Démonstration expérimentale de l'oxygène des acides silicique et borique..... 36

Bore.

25. Notice sur la production de l'acide boracique en Toscane..... 37
26. Nouveau composé de brome et de bore, ou acide bromoborique..... *ibid.*

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SELS.

27. Considérations générales sur les constitutions salines..... 38
28. Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates. 55
29. Mémoire sur les sulfites..... 57
30. De la composition de quelques phosphates..... 63
31. Recherches sur la constitution des acides du phosphore..... 66
32. Remarques sur la composition des phosphites..... *ibid.*
33. Action de l'eau sur les chlorures métalliques..... 67

34. Note sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique..... Page 68
35. Action des sulfures métalliques naturels sur les sels de mercure, d'argent, de platine et d'or..... *ibid.*
36. Recherches sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien..... 69
Id. Observations de M. Graham sur le même sujet..... *ibid.*
37. Moyen de reconnaître la présence des carbonates alcalins dans les bicarbonates..... 71
38. Préparation de l'iodure de potassium par l'iodure de zinc..... *ibid.*
39. Note sur la solubilité des hydrates d'oxyde de fer, de cuivre et de cobalt dans la lessive de potasse..... *ibid.*
40. Phénomène de combustion dans la décomposition du nitrate de potasse par le soufre ou le charbon..... 72

MÉTAUX LIBRES ET COMBINÉS.

Sodium.

41. Préparation du métaphosphate de soude..... *ibid.*
42. Formation et préparation de l'hyposulfite de soude..... *ibid.*

Calcium.

43. Sulfate de chaux..... 73
44. Solubilité comparative du sulfate de chaux dans l'eau distillée et dans l'eau chargée de sel marin..... 77
45. Sur les avantages du bicarbonate de chaux, et les inconvénients des autres sels calcaires contenus dans les eaux ordinaires ou potables..... *ibid.*

Magnésium.

46. Constitution chimique des carbonates hydromagnésiens..... 78
47. Note sur l'arséniate d'ammoniaque et de magnésie bibasique, correspondant au phosphate bibasique des mêmes bases, et sur ses applications..... 81

Aluminium.

48. Recherches sur la solubilité de l'alumine dans l'eau ammoniacale. 82
49. Méthode pour rechercher l'alumine..... 83

Zirconium.

50. Existence de terres nouvelles dans l'eudialyte..... *ibid.*

Manganèse.

51. Mémoire sur un moyen de précipiter le fer, le manganèse et le nickel de leurs dissolutions, à l'état métallique..... *ibid.*

52. Sur la teinte rouge du sulfate de protoxyde de manganèse. Page 84
53. Note sur les sulfures de manganèse. ..... *ibid.*

Zinc.

54. Note sur une série de phosphates doubles de zinc et de cobalt. 86
55. Nouveau sel de zinc..... 87

Fer.

56. Passivité du fer..... 88
57. Production du fer pur, sous forme cohérente, par précipitation..... *ibid.*
58. Amalgamation du fer en barre, de l'acier et de la fonte..... 89
59. Action du sel ammoniac sur le fer métallique..... 90
60. Modification de l'hydrate d'oxyde de fer sous l'eau..... *ibid.*
61. Sur les phosphates de fer..... *ibid.*
62. Action du phosphore sur le sulfate de fer. 91
63. Sur la production de l'acide ferrique..... 92

Étain.

64. Oxyde d'étain cristallisé..... *ibid.*
65. Combinaison de l'étain et de l'iode..... *ibid.*

Chrome.

66. Préparation de l'acide chromique..... 93
67. Chromate d'oxyde de chrome..... 94

Uranium.

68. Purification de l'oxyde d'urane..... *ibid.*

Titane, tantale, niobium, ilmenium.

69. Recherches sur le titane, le tantale, le niobium et un nouveau métal, l'ilmenium 95
Id. Sur les nouveaux métaux contenus dans la tantalite de Bavière. *ibid.*
70. Recherches sur l'acide titanique..... 104
71. Recherches sur quelques composés du titane..... 105

Antimoine.

72. Sur la composition des sels d'antimoine..... 106
73. Sur la décomposition des iodures d'antimoine et d'arsenic par l'eau..... 107

Arsenic.

74. Notice sur un nouvel arséniate de cuivre et d'ammoniaque.... 108

Plomb.

75. Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites..... *ibid.*

Id. Sur de nouvelles combinaisons de plomb ..... Page 108
76. Solubilité de l'oxyde de plomb dans l'eau distillée..... 112
77. Précipitation de quelques métaux par l'hydrogène sulfuré.... *ibid.*
78. Sur la présence de l'air atmosphérique, du chlore non combiné et de l'acide carbonique dans l'eau de quelques puits des faubourgs de Southampton, et de leur action sur le plomb..... 113
79. Iodure double de potassium et de plomb..... *ibid.*
80. Solution du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique..... 114

Mercure.

81. Sur les anomalies apparentes que présente la distillation du mercure..... *ibid.*
82. Purification du mercure..... 115
83. Purification du mercure..... *ibid.*
84. Réaction de l'iode sur l'oxyde de mercure..... *ibid.*
85. Recherches chimiques sur le mercure..... 116
86. Sulfate d'oxyde et de sulfure mercurique..... 130

Argent.

87. Rochage de l'argent..... 132
88. Moyen de faire disparaître les taches produites sur la peau par le nitrate d'argent..... 133

Palladium.

89. Lingot de palladium..... *ibid.*

Platine, rhodium, iridium et ruthenium.

90. Sur la fusibilité du rhodium et de l'iridium, et sur la densité de ces mêmes métaux..... *ibid.*
91. Platine à l'état d'oxydation..... 134
92. Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus..... 135
93. Recherches sur le ruthenium et l'iridium..... *ibid.*
94. Décomposition de l'osmiure d'iridium..... 144
95. Recherches sur le résidu de platine de l'Oural, insoluble dans l'eau régale..... *ibid.*

Or.

96. Mémoire sur la précipitation de l'or à l'état métallique..... 145
97. Note sur le pourpre de Cassius..... 149
98. Examen chimique des dorures noircies par la foudre..... *ibid.*
99. Sur deux nouvelles séries salines formées par le protoxyde d'or. *ibid.*

ANALYSES ET PROCÉDÉS ANALYTIQUES.

100. Formation d'acide nitrique dans les combustions eudiométriques de gaz contenant de l'azote..... 150

101. Nouveau procédé eudiométrique... ..... Page 153
102. Recherches sur la composition que présente l'air recueilli à différentes hauteurs dans une salle close, après la respiration de plusieurs personnes..... ..... *ibid.*
103. Description d'un eudiomètre servant à déterminer l'air exhalé par les plantes..... 155
104. Analyse du gaz des mines de charbon de Newcastle..... *ibid.*
105. Méthode pour déterminer l'acide carbonique des combinaisons salines..... 156
106. Solubilité de quelques précipités servant dans les analyses quantitatives..... ..... *ibid.*
107. Note sur la séparation de l'acide phosphorique..... 160
108. Séparation de l'acide borique d'avec les acides phosphorique et fluorique..... ..... *ibid.*
109. Mémoire sur le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages, à l'aide d'une nouvelle méthode..... 161
110. Sur l'emploi de l'iode pour distinguer les taches arsenicales des taches antimoniales..... 165
111. Nouveau procédé pour faire distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine..... *ibid.*
112. Note sur l'état sphéroïdal et sur son application à l'analyse des taches produites par l'appareil de Marsh..... 166
113. Taches arsenicales.—Combien 1 milligramme d'acide arsenieux peut donner de ces taches..... *ibid.*
114. Note sur la préparation de l'acide pour le toucheau..... 167
115. Analyse de la poudre..... ..... *ibid.*
116. Sur le dosage expéditif du chlore dans une liqueur..... 169
117. Moyen de doser les iodures de potassium du commerce..... 170
118. Falsification de l'iodure de potassium par le bromure, méthode pour déterminer la quotité de ce dernier dans le mélange... 175
119. Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide..... 176
120. Dosage de l'étain, méthode des volumes..... 181
121. Dosage du plomb par la voie humide..... 183
122. Mémoire sur un nouveau mode de dosage du cuivre..... *ibid.*
Id. Observations relatives au mémoire de M. Pelouze sur le dosage du cuivre..... *ibid.*
Id. Remarques sur la réclamation de M. Mialhe.... .... *ibid.*
Id. Moyen rapide et très-approximatif de doser le cuivre en se servant d'un colorimètre..... *ibid.*
Id. Détermination instantanée du cuivre dans les analyses quantitatives des dissolutions cuivriques pures..... *ibid.*
Id. Remarques à l'occasion du mémoire de M. Pelouze sur un nouveau mode de dosage du cuivre..... ..... *ibid.*
Id. Notes sur la composition des monnaies de cuivre en circulation et sur le parti qu'on pourrait en tirer en cas de refonte, pour la fabrication d'une monnaie de bronze..... *ibid.*
Id. Remarques à l'occasion de la note de M. Dumas..... *ibid.*

123. Note sur un moyen d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans l'essai d'argent par le procédé de la voie humide..... Page 189
Id. Essai de l'argent contenant du mercure..... *ibid.*
124. Moyen de reconnaître la quantité d'or ou d'argent que l'on emploie dans la dorure et l'argenture galvaniques..... 190
125. Sur les solutions de sulfate de cuivre employées à la galvanoplastie..... 191
126. Méthode pour retrouver l'or des solutions d'or et de cyanure de potassium qui ont servi dans la galvanoplastie..... 192
127. Sur le cuivrage du fer et du zinc, sans l'emploi du cyanure de potassium..... *ibid.*

Alliages et verres.

128. Analyse d'un bronze antique..... 194
129. Notices chimiques sur la composition des miroirs..... *ibid.*
130. Note sur les nickels répandus dans le commerce..... 198
131. Sur la dévitrification du verre..... 199
132. Sur la composition de quelques verres fabriqués en Bohême... *ibid.*
133. Analyse du rubis artificiel de Venise (verre de rubis, rubinglas). 201
134. Analyses de plusieurs espèces de fiel de verre..... 202
135. Note sur la production de l'aventurine artificielle..... 203
136. Outremer naturel et artificiel..... 204
137. Produits de détérioration des tuiles..... 207
138. Mastic pour souder des métaux au verre et à la porcelaine..... *ibid.*
139. Lut inaltérable à la vapeur..... 208

MINÉRAUX.

140. Rapports des formes cristallines des minéraux avec leur composition..... 209
141. Sur la cordiérite..... *ibid.*
142. Mémoire sur le pseudomorphisme de l'hématite brune en hématite rouge, avec des remarques sur la manière d'être et le gisement des minéraux ferrifères les plus abondants dans la nature..... *ibid.*
143. Graphite pseudomorphique de la pyrite martiale..... *ibid.*
144. Sur la phosphorescence du diamant..... 210
145. Analyse du kupferblende..... *ibid.*
146. Minerai de nickel et d'arsenic trouvé à Oelsnitz..... 211
147. Analyse d'un minerai de cobalt des Indes occidentales..... 212
148. Filon métallique traversant des terrains calcaires..... 214
149. Fer météorique de New-York..... 215
150. Analyse de pierres météoriques tombées dans la province d'Utrecht, le 2 juin 1843..... *ibid.*
151. Analyse de diverses staurotides..... 221
152. Sur le périkline, comme variété de l'albite..... 223
153. Analyse du jade blanc; réunion de cette substance à la trémolite *ibid.*

154. Notice minéralogique..... Page 224
155. Loxoclas, nouvelle espèce du genre felsite..... *ibid.*
156. Felsite de Marienberg..... 225
157. Analyse du grenat ou pyrope d'Élie..... *ibid.*
158. Addition au mémoire sur le porphyre rouge des environs de Halle..... 226
159. Sur la bronzite d'Ujardlersoak, dans le Groenland..... 227
160. Castor et Pollux, nouveaux minéraux..... *ibid.*
161. Yttrocérite du Massachusett..... 229
162. Sur le mica à un axe de Bodenmais..... *ibid.*
163. Examen cristallographique et analyse de la morvénite. — Réunion de cette substance à l'harmotôme..... 230
164. Espèce particulière d'isomorphisme jouant un rôle étendu dans le règne minéral..... 234
165. Analyse de la lévyne et de l'harmotôme d'Islande..... 236
166. Sur la composition de la heulandite..... 239
167. Recherches sur la laumonite..... 240
168. Analyse du titane rutile de Gourdon (Haute-Saône)..... 241
169. Réactifs des fers titanés et des sphènes..... 242
170. Notice sur quelques produits de décomposition des minerais de cuivre..... *ibid.*
171. Sur la cryptolithe..... 246
172. Sur la présence du spathfluor, de l'apatite et de la chondrodite dans la pierre calcaire..... 249
173. Analyse d'une stalactite du Vésuve..... *ibid.*
174. Note sur la buratite, nouveau minéral..... *ibid.*
175. Carbonate de chaux hydraté naturel..... 250
176. Sur la struvite, nouveau minéral..... *ibid.*
177. Sur la guanite..... 251
178. Martinsite, sel trouvé dans une mine de sel à Stassfurth..... 252
179. Mémoire sur les gisements de muriate de soude de l'Algérie... 2 3
180. Nouveau gisement de sulfate de magnésie..... *ibid.*
181. Mellite de Moravie blanche et jaune..... 254
182. Note sur quelques minéraux de l'Algérie..... *ibid.*
183. Analyses de minéraux de Saxe..... 256
184. Analyses de minéraux russes, premier mémoire..... 261
185. Analyses de minéraux russes, deuxième mémoire..... 264
186. Analyses de minéraux russes, troisième mémoire..... 266
187. Mémoire sur la constitution géologique du Chili..... 267
188. Analyses de minéraux..... 269
189. Recherches sur la composition chimique de quelques minéraux..... 278
190. Analyses de minéraux..... 284
191. Nouveaux minéraux..... 289

Eaux minérales.

192. Observations sur le cuivre et l'arsenic, qui prouvent que ces deux métaux sont répandus partout..... 292

Id. Note sur la non-existence du cuivre et de l'arsenic dans les eaux minérales ferrugineuses de Passy..... Page 292
Id. Observations sur l'existence de l'arsenic dans les eaux minérales..... *ibid.*
193. Présence du cuivre et de l'arsenic dans une source ferrugineuse du parc de Versailles..... 293
194. Note sur la quantité de brome renfermée dans les eaux mères des salines de Kreuznach..... *ibid.*
195. Procédé pour déterminer la quantité de brome contenue dans les eaux minérales..... *ibid.*
196. Des lacs salins du plateau de l'Araxe et de leurs dépôts..... 294
197. Sur la nature des eaux du lac de Van et du natron que l'on en retire..... 296
198. Eau potable de Munich..... 297
199. Analyse des eaux minérales de Sermaize..... 298
200. Eau purgative de Montmirail, près Vacqueiras (Vaucluse).... 299
201. Eau minérale de Saint-Galmier..... 300
202. Eau sulfureuse de Pierrefonds (Oise)..... *ibid.*
203. Eau minérale de Rouzat (Puy-de-Dôme)..... 301
204. Eau minérale de Lavardens (Gers)..... *ibid.*
205. Nouvelle analyse de la source du bois à Marienbad..... 302
206. Analyse de l'eau minérale de Loëche..... 303
207. Analyse de l'eau minérale de Salzdetfurth en Hanovre..... *ibid.*
208. Analyse de l'eau minérale de Hassfurt..... 304
209. Eaux minérales et thermales du Chili..... 305
210. Analyse des sources de Breitsulz, près de Mulhausen en Thuringe..... 306
211. Recherches chimiques sur les eaux minérales renfermant de l'iode, de Wildegg en Suisse..... 307
212. Composition de l'eau iodée de Gebangan (dans les Indes hollandaises)..... 308
213. Eau minérale de Kœnigsborn..... 309
214. Eau minérale de Friedrichshall, près de Jaxtfeld..... 310
215. Analyse de l'eau minérale de Busko près de Cracovie..... *ibid.*
216. Eau de la mer du Nord, près de Foehr, duché de Schleswig... 311
217. Analyses de la source et de l'eau saline de Ciechocinek en Pologne..... 312
218. Eau minérale d'Unna..... 313
219. Analyse d'échantillons d'eau salée et de bitume envoyés de la Chine..... 314

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

220. Observations sur le mode de combinaison des substances organiques..... 316

221 De l'action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques..... Page 317
222. Recherches sur les combinaisons azotées..... 318
223. Action combinée de l'iode ou du brome, et des alcalis caustiques sur quelques substances organiques..... *ibid.*

AMMONIAQUE, CYANOGÈNE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

224. Note sur la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique..... 319
225. Conversion de l'acide nitrique en ammoniaque et de l'ammoniaque en acide nitrique..... *ibid.*
226. Nouveau réactif pour découvrir l'ammoniaque..... 320
227. Note sur la décomposition du nitrite d'ammoniaque..... *ibid.*
228. Sur les amides..... 321
229. Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote.... 325
230. Mémoire sur la décomposition et sur l'analyse des composés d'ammoniaque et de cyanogène..... 329
231. Préparation du cyanogène..... *ibid.*
232. Action de plusieurs métaux sur la solution aqueuse du cyanure de potassium..... 330
233. Relation électrique des métaux à l'égard du cyanure de potassium..... *ibid.*
234. Note sur la décomposition des cyanures jaune et rouge de potassium et de fer par les rayons solaires..... 331
235. De la réaction du ferrocyanure de potassium sur les sels de baryte et de strontiane..... *ibid.*
236. Production du ferrocyanure de zinc..... 332
237. Combinaisons du cyanogène avec le fer..... *ibid.*
238. Note sur une combinaison de bleu de Prusse avec l'ammoniaque..... 336
239. De l'action du ferrocyanure de potassium sur le tartrate et le citrate de fer, et de l'acide tartrique, simultanément avec l'ammoniaque, sur le bleu de Prusse..... 337
240. Combinaisons cyanurées du platine..... 338
241. Nouvelles combinaisons du cyanure de mercure..... 342
242. Décomposition des sulfocyanures de plomb et de cuivre..... 344
243. Action de l'acide nitreux sur le sulfocyanure de potassium.... *ibid.*
244. Recherches sur les combinaisons melloniques..... *ibid.*
245. Sur le sulfocyanogène et sur un nouvel acide de la série mellonique..... 347
246. Étude des produits de décomposition de l'acide alloxanique et de l'alloxantine..... 351
247. Note sur la préparation de l'alloxane..... 356
248. Préparation du nitrate d'urée..... 357
249. Observations sur la xanthine et la guanine..... 358
Id. Sur la guanine et ses combinaisons..... *ibid.*
Id. Sur l'acide guanique..... *ibid.*
250. Acide urique extrait du guano..... 361

ALCOOLS.

Alcool acétique et ses dérivés.

251. Réduction de l'acide chromique par le gaz ammoniac et la vapeur alcoolique..... Page 362
252. Incandescence continue des fils métalliques dans la vapeur d'alcool..... *ibid.*
253. Moyen d'obtenir l'alcool anhydre..... 363
254. Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle..... *ibid.*
255. Alcool et acide sulfurique..... 367
256. Recherches chimiques sur les propriétés et la composition de l'acétal..... 370
257. Sur les éthers nitreux et nitrique..... 374
258. Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers..... 376
Id. Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux..... *ibid.*
259. Action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool..... 382
260. Action de l'acide cyanique sur l'alcool et l'aldéhyde..... *ibid.*
Id. Action de l'acide cyanique sur l'alcool amylique..... *ibid.*
261. Sur le sulfocyanure éthylique..... 388
262. Action de l'iode sur le xanthate de potasse..... *ibid.*
263. Examen chimique de l'acétate de cuivre..... 389
264. Présence du sucre dans l'acide acétique..... 395
265. Sur la matière pyrogénée qui accompagne l'acétone..... *ibid.*

Alcool méthylique ou formique.

266. Sur les biformiates de potasse et de soude..... 396
267. Observations sur la nature de l'acide lampique..... 397
268. Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle..... *ibid.*
269. Recherches sur les éthers méthyliques perchlorés..... 399

Alcool amylique ou valérianique.

270. Sur l'huile de pommes de terre..... 400
271. Note sur la préparation du valérianate de zinc..... 401
272. Procédé pour préparer l'acide valérianique..... 402
273. Note sur la falsification du valérianate de zinc..... *ibid.*
274. Présence des acides valérianique et acétique dans l'eau d'un puits..... 403

SÉRIE BENZOIQUE.

275. Combinaison benzoïque..... 403
276. Présence de l'acide lactique dans le résidu de la distillation des amandes amères..... 404

277. Recherches sur l'acide cinnamique et sur le cinnamène.. Page 404
278. Sur les produits qui se forment dans la distillation sèche du cinnamate de cuivre..... 408
279. Note sur les combinaisons chlorées du styrol..... 409
280. De l'huile produite par l'action du chlore sur l'acide cinnamique..... ibid.
281. Sur l'azobenzide et sur l'acide nitrobenzoïque..... ibid.
282. Recherches sur les anilides..... 418
283. Note sur quelques réactions de l'aniline..... 419
284. Sur les combinaisons de la nitraniline..... 420
285. Sur la fluosilicanilide..... 422
286. Sur la chlorocyanilide..... ibid.
287. Combinaisons de l'acide phosphorique avec l'aniline..... 423
288. Recherches sur le chloranile..... 425
289. Acide oxypicrique..... 426
Id. Acide styphnique, nouveau corps de la série picrique..... ibid.
Id. Identité de ces nouveaux acides..... ibid.
Id. Sur les sels des acides nitropicrique, nitrophénisique et chrysolépique..... ibid.
290. Sur l'acide phénique nitrobichloré..... 437

AMIDON, SUCRE, GOMME, MANNITE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

291. Sur le sucre de palmier de l'Inde..... 438
292. Action de l'acide sulfurique sur le sucre..... ibid.
293. Expériences sur le glucose et sur le sucre de fruits..... 439
294. Conversion du sucre de canne en une substance isomérique avec la cellulose et l'inuline..... 442
295. Transformation du sucre en graisse au moyen de la bile..... 443
296. Transformation du sucre de lait en acide lactique..... 444
297. Note sur la préparation facile et économique de la mannite.... ibid.
298. Note relative au moyen de simplifier l'analyse des sucres et liqueurs sucrées..... 445
Id. Note en réponse à M. Dubrunfaut..... ibid.
Id. Analyse des sucres au moyen du phénomène de polarisation... ibid.
Id. Procédé pour l'évaluation du rendement des sucres bruts en substances saccharifères..... ibid.
Id. Sur quelques phénomènes rotatoires et quelques propriétés du sucre..... ibid.
299. Procédé saccharimétrique..... 446
300. Détermination de l'amidon contenu dans quelques aliments.... 448
301. Emploi de l'oxalate d'alumine dans la fabrication des sucres... 450
302. Différence entre l'amidon de pommes de terre et celui de froment. ibid.
303. Note sur l'amidon extrait par macération de la farine de riz dans une solution de soude caustique..... ibid.
304. Note sur l'amidon normal des toiles de chanvre..... 451
305. Mémoire sur le ligneux, les incrustations ligneuses et la pectine. 453
306. Coton-poudre..... 454

307. Action de l'acide sulfurique sur le papier..... Page 459
308. Papier électrique..... *ibid.*
309. Altération du ligneux. — Étude d'un phénomène observé dans les fabriques de carbonate de plomb..... *ibid.*
310. Sur le mucilage végétal..... 462
311. Sur la pectine..... *ibid.*
312. Sur la pectine..... *ibid.*
313. Sur la composition de l'inuline 463

ACIDES ORGANIQUES.

314. Recherches sur plusieurs séries nouvelles d'oxalates doubles.. 464
315. Produits de décomposition de l'oxalate de protoxyde de fer à une température élevée..... 465
316. Sur un acide particulier résultant du tartre brut..... *ibid.*
317. De l'action du sucre sur l'acide tartrique..... 466
318. Acide citrique. — Ses métamorphoses par les corps halogènes. *ibid.*
319. Sur les citrates de fer..... 470
320. Mémoire sur les acides contenus dans le tabac..... 472
321. Note sur l'asparamide potassée..... 473
322. Préparation du lactate de fer..... 474
323. Acide lactique et lactate de chaux..... *ibid.*
324. Acide chélidonique..... 477
325. Sur l'acide euxanthique..... 484
326. Comparaison des acides angélique et sumbulique..... 489
327. Sur l'acide robinique..... *ibid.*
328. Mode général de production des acides $(CH)^n O^4$ ayant le point d'ébullition au-dessous de 300 degrés..... 490

CORPS GRAS.

329. Recherches sur les corps gras..... 493
330. Sur la préparation de l'acide butyrique..... 499
331. Sur l'acide contenu dans le fruit du caroubier..... *ibid.*
332. Distillation sèche du butyrate de cuivre..... 500
333. Observation sur la nature des eaux de condensation provenant de l'évaporation du jus de betterave dans le vide..... 501
334. Acide et éther adipique..... 502
335. Acides palmitique et palmitonique..... 503
336. Recherches chimiques sur l'huile de ben..... 505
337. Méthode pour séparer la glycérine..... 507
338. Fermentation de la glycérine. — Production nouvelle de l'acide métacétonique..... 508
339. Essai des huiles grasses par la pesanteur spécifique..... *ibid.*
Id. Détermination du poids spécifique des graisses..... *ibid.*
340. Formation du caoutchouc dans l'oxydation des huiles siccatives..... 509
341. Dissolution du caoutchouc..... 510

CIRE.

342. Sur la cire du chamœrops..... 511

ESSENCES ET RÉSINES.

343. Sur les cristaux d'hydrate d'essence de térébenthine. — Camphre de térébenthine..... Page 512
344. De l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine.... 513
345. Acide térébique..... 516
346. Sur les produits de l'oxydation de l'huile de fenouil par l'acide chromique..... 518
347. Sur l'essence de monarda..... *ibid.*
348. Observation sur la résine du xanthoræa hastilis ou gomme-résine jaune de la Nouvelle-Hollande..... 519
349. Analyse de la résine du ceradia furcata..... 522
350. Note sur l'huile essentielle de divers crucifères..... *ibid.*
351. Note sur la préexistence d'une huile essentielle, cause de l'odeur spéciale de la fécule..... 524
352. Sur l'huile essentielle du cresson des capucins (tropæolum majus) *ibid.*

ALCALIS ORGANIQUES.

353. Sur la formation des alcaloïdes artificiels..... 524
354. Thialdine et sélénaldine, bases organiques artificielles..... 525
355. Sur la picoline, nouvelle base provenant du goudron de charbon de terre..... 530
356. Notice sur l'arbre bébéeru et sur le sulfate de bébéerine..... 537
Id. De la bébéerine..... *ibid.*
357. Sur l'isoméromorphisme (cinchonine chlorée et bromée)..... 541
358. Sur la sanguinarine et sur une base qui l'accompagne..... *ibid.*
359. Sur la porphyroxine..... 542
360. Action de l'acide nitrique sur la brucine..... 543
361. Sur la quinoïdine..... *ibid.*

PRINCIPES VÉGÉTAUX INDÉTERMINÉS ET MATIÈRES VÉGÉTALES COMPLEXES.

362. Matière colorante rouge et jaune du safran..... 544
363. Sur une nouvelle substance retirée de la cochenille..... 550
364. Sur la garance..... *ibid.*
365. Recherches chimiques sur la teinture..... 554
366. Procédé pour teindre la laine en bleu..... 555
367. Sur le quinon et l'acide opianique..... *ibid.*
368. Recherches sur la coumarine..... 556
369. Note sur la lactucone..... 561
370. Cascarilline..... 562
371. Sur la glycyrrhizine..... 563
372. Mémoire sur la saponine..... 565
373. Recherches sur le suc d'aloès..... *ibid.*
374. Mémoire sur le café..... 573
375. Sur les substances contenues dans l'achillea millefolium..... 583
376. Mémoire sur le tabac..... *ibid.*

377. Sur deux nouveaux corps trouvés dans la digitale pourprée..... Page 584
378. Examen chimique du produit blanchâtre qui recouvre les fruits (fleur des fruits)..... 586
379. Note sur l'azote de la picrotoxine, et observations sur l'analyse des corps azotés..... 589
380. Émulsine de l'amande..... *ibid.*
381. Faits pour servir à l'histoire de l'opium..... 592
382. Sur les concrétions d'oxalate de chaux du cereus senilis..... *ibid.*
383. Examen des matières produites par un ulcère de l'orme, suivi d'observations sur les mucilages d'orme, de tilleul et de graine de lin..... *ibid.*
384. Sur les substances contenues dans le roccella tinctoria..... 593
385. Analyse de l'écorce intérieure verte du sureau..... 602
386. Sur la racine du laurus sassafras..... *ibid.*
387. Recherches sur les pommes de terre malades..... 603
388. Analyse de deux espèces d'épiphytes..... 604
389. Mémoire sur la composition et la structure de plusieurs organismes des plantes..... 606
390. Recherches chimico-physiologiques sur le tissu cellulaire des plantes..... *ibid.*
391. De l'influence des fucoïdes sur les formations géologiques; du métamorphisme en général et en particulier de la métamorphose du schiste alumineux de Scandinavie..... *ibid.*

FERMENTATIONS.

392. Sur la nature du ferment..... 614
Id. Fermentation par les corps poreux..... *ibid.*
393. De la fermentation lente du vin..... 615
Id. De la fermentation du vin dans des vases ouverts..... *ibid.*
394. Études sur les principaux cépages de la basse Bourgogne..... *ibid.*
Id. Observations hygiéniques sur les boissons alcooliques et les principaux vins de la ville de Paris..... *ibid.*
Id. Notice sur la vinification dans les grands crus de la Côte-d'Or.. *ibid.*
Id. Des effets de l'introduction du sucre dans les vins..... *ibid.*
395. Note sur la fermentation visqueuse de la bière..... 616
396. Analyse de deux bières anglaises..... 617
Id. Examen chimique de diverses bières..... *ibid.*
397. Recherches sur la composition chimique des vins du département de la Haute-Garonne..... 618

PRODUITS DE DESTRUCTION DES VÉGÉTAUX.

Houilles.

398. Détermination de la valeur calorifique de quelques combustibles. 626
399. Examen des combustibles minéraux de la Russie..... 628
400. Analyse de quelques houilles et lignites de Saxe et de Bohême. 630
401. Moyen d'utiliser les houilles riches en cendres dans le chauffage des machines à vapeur..... 633

402. Méthode pour déterminer exactement la quantité de cendres des houilles..... Page 633
Id. Analyse de quelques houilles brunes de Hesse..... *ibid.*

Engrais et terrains.

403. De l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère..... 634
404. Note concernant la présence du sulfhydrate d'ammoniaque dans les grêlons..... 635
405. Proportion d'ammoniaque dans les glaciers..... *ibid.*
406. Proportion d'ammoniaque de la terre de labour..... *ibid.*
407. Effet de l'ammoniaque dans les cultures en grand..... 636
408. Expériences concernant la théorie des engrais..... 637
409. Essais sur les engrais..... 638
410. Influence de la constitution chimique du sol sur la répartition des végétaux..... 639
411. Analyses de marnes..... 642
412. Analyses de quelques terres des basses côtes de la mer du Nord. 643

Cendres.

413. Examen analytique d'une roche calcaire sur laquelle croissent les fucus et varechs..... *ibid.*
414. Analyses de cendres..... 644
415. Observations sur les cendres des plantes..... *ibid.*
416. Analyse des cendres du bois et de l'écorce du tilleul..... *ibid.*
417. Analyses de cendres de vignes..... 645
418. Analyses des cendres de la canne à sucre..... 647
419. Analyse des cendres de quelques plantes des champs..... 649
420. Cendres du spinacea oleracea..... 650
421. Cendres des feuilles du navet blanc..... *ibid.*
422. Cendres du trèfle..... 651
423. Cendres du lolium perenne et du scirpus lacustris..... 652
424. Cendres du froment sain et du froment ergoté..... 653
425. De la présence de l'alumine dans les cendres du lichen..... *ibid.*

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES VÉGÉTAUX.

426. Sur les quantités d'eau contenues dans les bois de chauffage à différentes époques de la coupe..... *ibid.*
427. De l'action des sels ferrugineux solubles appliqués à la végétation..... 656
428. Sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes..... *ibid.*
429. Sur l'absorption des substances minérales par les racines..... *ibid.*
430. De l'action délétère produite sur la végétation par les acides très-étendus et par l'urine très-diluée..... 657
431. Sur la respiration des plantes..... 658
432. Sur les gaz contenus dans les plantes..... *ibid.*
433. De l'influence du sol relativement à l'action des poisons sur les plantes..... 659

434. Recherches sur le développement successif de la matière végétale dans la culture du froment..... 659
435. Remarques sur la végétation..... 660

CHIMIE ANIMALE.

Constitution chimique des tissus et des fluides animaux.

436. Purification de l'acide hippurique..... 661
437. Recherches sur l'acide hippurique, l'acide benzoïque et le sucre de gélatine..... *ibid.*
438. Décomposition de la colle par l'acide chromique..... 662
439. Sur le sucre de gélatine..... 666
440. Sur le sucre de gélatine et quelques-uns de ses produits de décomposition..... *ibid.*
441. Sur la théorie de la protéine..... 677
Id. Sur le bioxyde de protéine..... *ibid.*
Id. Réponse de M. Mulder à M. Liebig au sujet des matières protéiques..... *ibid.*
Id. Désulfuration de la protéine..... *ibid.*
442. Sur la pegmine et la pyropine..... 691
443. Composition de l'épithélium muqueux..... 693
444. Observations sur l'existence d'une substance ternaire identique avec la cellulose dans toute une classe d'animaux sans vertèbres, les tuniciers..... 694
445. Substances extraites de la caséine..... 696
446. Sur la transformation de la caséine en acide valérianique et en un nouveau corps..... 697
447. De la détermination de l'urée dans les urines..... 698
448. Dosage de l'ammoniaque dans l'urine..... *ibid.*
449. Présence de l'urée dans les eaux de l'amnios..... 699
450. Sur les matières extractives de l'urine..... *ibid.*
451. Sur la détermination quantitative de l'acide urique..... 702
452. Solubilité de l'acide urique dans le sérum du sang..... 703
453. Analyse d'un calcul urinaire..... 704
454. Analyse chimique d'un calcul..... *ibid.*
455. Sur les calculs urinaires et intestinaux..... *ibid.*
456. Analyse des graviers existant dans les reins d'un homme mort d'albuminurie..... 705
457. Sur la présence des phosphates dans l'urine pathologique..... *ibid.*
458. Élimination du soufre et du phosphore par les reins..... 706
459. Diminution de l'urée et de l'acide urique dans une affection cutanée..... *ibid.*
460. Calcul urinaire d'un cheval arabe..... *ibid.*
461. Concrétions uriques d'un bœuf..... 707
462. Pierre urinaire trouvée dans un pélican tué en Grèce..... *ibid.*
463. Sur l'urine de chat..... 708
464. Note sur un bézoard fauve..... *ibid.*
465. Sur la bile..... 709

466. Sur la bile cristallisée 710
467. Études sur la bile 712
468. De la présence du cuivre dans la bile, et des moyens de découvrir ce métal 719
469. Action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique et la cholestérine 720
470. Action de l'acide nitrique sur l'acide cholique 724
471. Note sur la cholestérine ..... *ibid.*
472. Composition de la taurine 726
473. Notice sur la bile d'un boa annaconda ..... *ibid.*
474. Note sur l'acide nitrique comme réactif de la bile 728
475. De la nutrition dans l'œuf ..... *ibid.*
476. Nouvelles expériences pour servir à l'histoire du jaune d'œuf et de la matière cérébrale 732
Id. Sur la composition du jaune d'œuf ..... *ibid.*
477. Recherches sur l'action de la présure dans la coagulation du lait ..... *ibid.*
478. Recherches sur la vésiculation du lait 733
479. Recherches sur le sang 734
Id. Note sur la vitalité des globules du sang ..... *ibid.*
Id. Sur les globules du sang ..... *ibid.*
Id. Recherches sur le sang ..... *ibid.*
480. Sur des taches de sang lavées 740
481. Sur la présence normale du sucre dans le sang, et sur la conversion de l'amidon en sucre par plusieurs fluides et solides de l'économie animale 741
482. Nouvelles recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie 742
483. Analyses du sang des scrofuleux 744
484. Des carbonates alcalins dans le sang ..... *ibid.*
485. Sur quelques productions artificielles de couenne 745
486. Matières extractives du sang ..... *ibid.*
487. Des sulfocyanures contenus dans la salive 746
488. Analyse d'une salive pathologique 747
489. Décomposition des os par la carie ..... *ibid.*
490. Sucre de lait dans l'œuf de poule 752
491. Mucus soluble trouvé dans l'organisme animal ..... *ibid.*
492. Analyse de la sérosité d'une hydrocèle 753
493. Examen de la substance d'un goître 754
494. Notes diverses sur quelques fluides et solides d'origine animale. *ibid.*
Id. Sur un lait de femme vert et sur un autre lait rouge ..... *ibid.*
Id. Sucre dans la sueur d'un malade 755
Id. Analyse d'un cristallin opaque ..... *ibid.*
Id. Calculs lacrymaux ..... *ibid.*
Id. Présence de la quinine dans différents produits de sécrétion ... *ibid.*
Id. Cholestérine et acide oléique dans les crachats d'un phthisique. *ibid.*
Id. Existence de l'iode et du brome dans les animaux marins ..... *ibid.*
495. Examen d'un castoréum de Sibérie ..... *ibid.*

496. Analyse des limaces 755
497. Silice dans les plumes d'oiseaux 757
498. Composition d'ossements humains 759
499. Chair musculaire desséchée, provenant d'anciens tombeaux péruviens 760
500. Observations sur la pétrification des coquilles dans la Méditerranée 762

Conservation des matières animales.

501. Nouveau procédé de conservation des matières animales 764
502. Nouveau procédé de tannage des cuirs 765
503. De l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie ..... *ibid.*
Id. Réclamations à ce sujet ..... *ibid.*
Id. Emploi du nitrate de plomb pour la conservations des substances animales ..... *ibid.*
Id. Emploi de l'acide sulfhydrique étendu d'eau pour prévenir la putréfaction des substances animales, et en particulier de la chair musculaire ..... *ibid.*
504. Expériences statistiques sur la digestion 767

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX.

505. Sur la salive qu'absorbent les aliments 770
506. Des différences que présentent les phénomènes de la digestion et de la nutrition chez les animaux herbivores et carnivores.. 771
507. Analyses de substances alimentaires végétales ..... *ibid.*
508. Sur la xyloidine considérée comme substance alimentaire.... 774
509. Digestion et assimilation des matières albuminoïdes ..... *ibid.*
510. Recherches expérimentales sur la faculté nutritive des fourrages avant et après le fanage 776
511. De la digestion des boissons alcooliques et de leur rôle dans la nutrition 778
512. Note sur le transport du phosphate de chaux dans les êtres organisés 779
Id. Solubilité du phosphate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique ..... *ibid.*
513. Recherches sur le développement de la substance minérale dans le système osseux du porc 781
514. Expérience entreprise pour déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail..... 782
515. Expériences sur l'action physiologique comparée des chlorure, bromure et iodure de potassium 784
516. Note sur l'usage du chlorure de sodium dans l'alimentation.... *ibid.*
517. Sur la quantité d'acide carbonique exhalée par l'homme en vingt-quatre heures 785
518. De la respiration des grenouilles 786
519. De l'action de l'oxygène sur les organes de l'homme 787
520. Sur la permanence de l'antimoine dans les organes vivants.... *ibid.*

521. Recherches de l'arsenic dans les os..... 793
522. Observations sur un nouvel antidote de l'acide prussique, proposé par le docteur Smith..... 794
Id. Antidote des poisons métalliques et des cyanures..... *ibid.*
523. Note sur l'emploi de la magnésie dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsenieux..... 795

ADDITIONS.

524. Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique.. 797
525. Note sur la préparation de l'acide chlorique..... 798
526. Note sur l'éther citrique du méthylène..... *ibid.*

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ANNUAIRE DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

1. — Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium; par M. Maumené (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 41). — **Sur le poids atomique du chlore;** par M. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1280). — **Sur le poids atomique du chlore;** par M. Faget (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 80). — **Sur l'équivalent du chlore;** par M. de Marignac (*Supplément à la bibliothèque universelle de Genève*, n° 1, p. 53).

M. Maumené a publié un très-long travail sur la détermination des équivalents du chlore, de l'argent et du potassium. Ses méthodes ne sont pas neuves, mais il les a variées pour l'équivalent d'un même corps, ce qui est d'un incontestable avantage. Ajoutons que le soin extrême qu'il faut apporter à ces recherches sert très-bien d'initiation aux travaux de laboratoire, et que le mérite des résultats est très-réel, lorsque leur exactitude se confirme.

M. Maumené a d'abord fait l'analyse du chlorure d'argent fondu en le réduisant dans un courant d'hydrogène : plus loin il détermine la quantité d'argent et d'acide carbonique que fournissent l'acétate et l'oxalate argentiques : passant ensuite à la quantité de chlorure d'argent que fournit le chlorure de potassium, il termine par un nouvel examen de la décomposition si souvent reprise, et jusqu'ici avec si peu de succès, du chlorate de potasse. Tel est le fond expérimental de ce travail.

Les nombres de M. Maumené sur la réduction du chlorure d'argent par l'hydrogène, se confondent presque avec ceux que l'on doit à M. Berzelius.

Cinq analyses ont conduit aux rapports suivants :

I.	100 d'argent s'unissent à	32,734 de chlore
II.	..... à	32,754
III.	..... à	32,724
IV.	..... à	32,729
V.	..... à	32,741
	Moyenne..	32,736.

M. Berzelius avait trouvé le rapport de 100 à 32,75.

Après avoir déterminé la relation du chlore et de l'argent, M. Maumené a cherché à fixer l'équivalent de ce métal par la composition de ses sels organiques. L'analyse de l'oxalate d'argent a offert à M. Maumené des difficultés particulières : il a observé là un phénomène d'interposition fractionnelle dont il espère maintenant avoir atténué les effets par des lavages prolongés à l'eau chaude. C'est une petite quantité de nitrate d'argent que l'oxalate d'argent retient aussi opiniâtrément. Dans ces analyses de l'oxalate, le poids atomique de l'argent a été rattaché à celui du carbone.

Les nombres obtenus, après un lavage suffisant, ont été :

I.	.....	1350,73 = Ag
II.	.....	1350,35 = Ag
III.	.....	1350,32 = Ag.

Cette interposition de nitrate d'argent a engagé M. Maumené à préparer de l'oxalate d'argent en partant, non du nitrate, mais de l'acétate.

De l'oxalate ainsi obtenu a conduit, par la quantité d'acide carbonique, à un nombre qui se confond avec les trois précédents :

1350,26

Les résultats analytiques de l'acétate d'argent, traduits en équivalents, ont fourni les chiffres qui suivent :

I.	.....	1350,23
II.	.....	1350,46
III.	.....	1349,99
IV.	.....	1349,96
V.	.....	1350,51
	Moyenne...	1350,23.

M. de Marignac, qui de son côté a analysé l'acétate d'argent dans le même but, donne pour équivalent de l'argent, 1349,66.

A l'aide des relations numériques qui précèdent, M. Maumené prend pour point de départ l'équivalent du carbone, fixé, comme on sait, par une méthode décrite : il passe ensuite de l'équivalent du carbone à celui de l'argent, et de ce dernier à l'équivalent du chlore. Continuant toujours cette méthode de détermination relative, l'auteur arrive à l'équivalent du potassium, par la conversion du chlorure de ce métal en chlorure d'argent.

La quantité de chlorure d'argent obtenue par M. Maumené en précipitant le chlorure de potassium, diffère un peu de celle qui a été obtenue dans une expérience semblable, par MM. Berzelius et de Marignac.

100 de chlorure de potassium ont donné.....		192,40	de chlorure d'argent.	— Berzelius
100	id.	192,35	id.	— Marignac
100	id.	192,75	id.	— Maumené.

Si l'on cherche à déduire l'équivalent du potassium des relations que fournissent les expériences précédentes, on le représente par 487,784.

Les nombres de M. Berzelius donnaient 489,915
Et ceux de M. de Marignac..... 488,837.

Par la décomposition du chlorate de potasse à l'aide de la chaleur, M. Maumené a reconnu que les projections dues à la décomposition du sel ne consistent pas en chlorure de potassium, mais en un mélange de chlorate, perchlorate et chlorure potassiques. La cornue augmente aussi de poids par la chaleur : ces remarques délicates avaient échappé jusqu'alors. Quant à la proportion de chlorure fournie par le chlorate, elle a été en moyenne, à la suite de sept expériences parfaitement concordantes, de 60,791, ce qui conduit, pour le chlore, à un poids atomique de 442,04.

Le nombre de M. Berzelius est comme on sait, 442,64; et celui de M. de Marignac, 443,28.

M. Faget, qui paraît avoir fixé surtout son attention sur le dégagement du chlore au moment de la décomposition du chlorate de potasse, porte l'équivalent du chlore à 443,75.

M. Gerhardt est arrivé à un nombre bien différent; il affirme que

l'équivalent du chlore est un multiple de l'hydrogène, et n'est pas inférieur à 450. Une pareille évaluation a dû trouver et a trouvé en effet des contradicteurs formels dans MM. de Marignac et Maumené : de sorte que les résultats analytiques de M. Gerhardt, et les raisonnements qui les accompagnent, ont eu peu de crédit près des chimistes compétents.

2. — Sur le poids atomique de l'uranium; par M. E. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 487).

M. Péligot a déterminé l'équivalent de l'uranium, en analysant deux sels organiques qui contiennent le sesquioxyde :

$$U^2O^3 ;$$

l'oxalate :

$$C^2O^3, 3HO, U^2O^3,$$

et l'acétate :

$$C^4H^3O^3, 3HO, U^2O^3.$$

Ces deux sels s'obtiennent facilement sous forme de cristaux peu solubles dans l'eau, et paraissaient très-propres à l'analyse rigoureuse que M. Péligot se proposait d'en faire.

On comprend qu'il s'agissait ici d'une méthode de détermination relative, et que le calcul de l'équivalent de l'uranium devait reposer sur l'équivalent du carbone.

M. Péligot opérait une combustion complète de la partie organique du sel, dosait l'acide carbonique, et recueillait en même temps l'oxyde vert d'uranium $U^2O^2\frac{2}{3}$.

La préparation de l'oxalate uranique a présenté des difficultés ; il restait une petite quantité d'acide oxalique interposée ; et ce fait, sur lequel nous avons appelé fortement l'attention (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 130) dans une circonstance absolument analogue, la détermination de l'équivalent du zinc par l'oxalate de zinc, à l'aide de la méthode même que M. Péligot met en usage pour l'uranium, ce fait, disons-nous, a rendu infructueux les premiers essais de M. Péligot. Après quelques précautions propres à éviter l'inconvénient que nous avons signalé, l'analyse a donné des résultats satisfaisants.

Analysant de même l'acétate, M. Péligot déduit de ses analyses le nombre 750.

M. Ebelmen indiquait 742,87, et M. Wertheim 746,36.

3. — Équivalent du chrome ; par M. Berlin (*Journal fur prak. Chemie*, t. XXXVIII, p. 145).

Voici quelques expériences de M. Berlin pour déterminer l'équivalent du chrome. Le chromate d'oxyde d'argent fut réduit par un mélange d'alcool et d'acide hydrochlorique pur ; le chlorure d'argent, lavé dans le ballon et traité par l'eau régale jusqu'à blancheur de neige, fut fondu puis pesé. La solution du chlorure de chrome fut évaporé à siccité avec un excès d'ammoniaque. Le résidu, traité par l'eau bouillante, fournit l'hydrate d'oxyde de chrome, qui fut calciné et pesé.

M. Berlin a trouvé ainsi pour l'équivalent du chrome, le nombre 328,39, moyenne de cinq expériences.

Nous rappellerons que M. Péligot admettait déjà le nombre 328 (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 125).

4. — Justification de quelques poids atomiques ; par MM. O. L. Erdmann et R. F. Marchand (*Journ. fur prak. Chemie*, t. XXXVII, p. 65).

Les nombreuses recherches auxquelles MM. Erdmann et Marchand se sont livrées depuis quelques années, sur la détermination des équivalents, ont été l'objet de remarques critiques de M. Berzelius. Ces habiles chimistes ont eu à cœur de répondre aux observations de l'illustre Suédois ; ils l'ont fait très-longuement, et avec une convenance parfaite dans le travail que nous indiquons. Mais comme de part et d'autre, tout s'est borné à une discussion sur des faits antérieurement établis, nous ne ferons que mentionner cette polémique.

5.—Mémoire sur les gaz dissous dans l'eau de mer ; par M. Lewy (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 5). — **Rapport de M. Dumas** (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 620).

M. Lewy a continué les expériences de M. Morren sur les gaz dissous dans l'eau de mer ; il a procédé suivant les mêmes indications et ses résultats se trouvent consignés dans plusieurs tableaux auxquels on devra recourir pour connaître le détail des expériences.

Ce travail a été l'objet d'un rapport de M. Dumas, où sont exposés tous les résultats généraux ; nous allons en extraire les passages essentiels.

« L'eau de l'Océan, (recueillie aux environs de Caen), renferme moins de gaz que l'eau de nos fleuves. Ainsi, tandis que l'eau de la Seine fournit par chaque litre environ 40 centimètres cubes de gaz, l'eau de l'Océan n'en donne que 20 centimètres cubes, terme moyen. C'est un résultat que la présence des sels en dissolution dans cette eau permettait de prévoir, car on sait que la plupart des corps solides qui se dissolvent dans l'eau diminuent le coefficient de solubilité des gaz dont elle peut se charger.

« Dans l'eau de l'Océan, on trouve, du reste, par litre, en moyenne :

	Matin.	Soir.	
Acide carbonique.....	3,4	2,9	centimètres cubes
Oxygène.....	5,4	6,0	
Azote.....	11,0	11,6	
	19,8	20,5	centimètres cubes.

« Ainsi, comme on pouvait le prévoir, et par suite de l'action des animaux ou des plantes que l'Océan renferme, l'acide carbonique augmente pendant la nuit, et l'oxygène, au contraire, augmente pendant le jour.

« Terme moyen, l'oxygène qui s'ajoute dans la journée semble même sensiblement égal en volume à l'acide carbonique qui disparaît, quoique, en comparant les observations de chaque jour, cette proportionnalité paraisse moins évidente.

« En moyenne, le volume total du gaz que l'eau fournit le soir est un peu plus élevé que celui du gaz qu'on recueille le matin, ce qui indiquerait peut-être qu'une portion sensible de l'oxygène provient d'une décomposition de l'eau elle-même, opérée par les plantes.

« En moyenne aussi, l'eau de l'Océan renferme de l'hydrogène sulfuré en quantité qui paraît assez constante; car, appréciée au moyen du sulfhydromètre de M. Dupasquier, elle s'élève le matin à 0,30 et le soir à 0,32 centimètres cubes.

« L'auteur s'est attaché, pour la localité qu'il s'était proposé d'étudier, à déterminer d'une manière très-précise les circonstances qui influent sur la production de l'hydrogène sulfuré, et celles qui peuvent servir à définir l'état dans lequel il se trouve dans l'eau.

« En prenant de l'eau dans des flaques où elle est abandonnée par la marée descendante, il a trouvé que la proportion d'hydrogène sulfuré variait, surtout en raison de la présence ou de l'absence des

animaux et en particulier des moules qui tapissent si fréquemment et si abondamment le fond de ces flaques.

« Puisée dans une flaque qui ne renferme ni plantes ni animaux visibles, l'eau présente assez constamment la quantité d'hydrogène sulfuré signalée plus haut, c'est-à-dire 0,33 centimètres cubes par litre.

« Mais que l'on prenne de l'eau dans des flaques dont le fond soit tapissé de moules, et l'on y trouvera 1, 2, 3 et jusqu'à 7 centimètres cubes d'hydrogène sulfuré par litre. Dans ces derniers cas, il est vrai, l'eau perd un peu de sa limpidité, ne contient plus de trace d'oxygène libre; mais les moules continuent à y vivre sans gêne trop apparente. Dans certaines flaques, comme on en observe sur la plage de Lyon, cette dose d'hydrogène sulfuré se trouve produite au bout de deux heures au plus.

« Que l'eau des flaques, au contraire, renferme des algues, et l'on verra que, même aú bout d'un temps bien plus long, l'hydrogène sulfuré n'y sera pas augmenté, ou bien le sera d'une manière presque insensible. En effet, dans les flaques bien fournies d'algues, soit vertes, soit brunes, la dose d'hydrogène sulfuré, s'est maintenue entre 0,35 et 0,40 centimètres cubes par litre, c'est-à-dire à peu près égale à celle de l'eau de mer considérée en masse.

« Ainsi, il est évident que la présence de cet hydrogène sulfuré se lie à celle des moules. Il est facile dès lors de s'expliquer comment il se fait qu'aux environs de Trouville, près de l'embouchure de la Touque, le sable que la marée laisse à découvert exhale d'une manière si manifeste l'odeur de l'hydrogène sulfuré; car, partout où ce phénomène se manifeste, il suffit de piétiner le sol pendant quelques instants pour voir surgir tout autour de soi une multitude de cardiums, connus dans le pays sous le nom de *coques*.

« Comment cet hydrogène sulfuré est-il produit par ces divers mollusques? Est-il sécrété par ces animaux, ou bien est-il tout simplement formé par l'action des matières animales qu'ils excrètent sur les sulfates contenus dans l'eau de la mer elle-même?

« Cette question, M. Lewy ne l'a pas résolue. Elle le sera par des expériences ultérieures.

« Pour le moment, l'auteur se borne à constater ce fait que, sous l'influence des moules même vivantes, l'hydrogène sulfuré apparaît dans l'eau des mers, tandis que sous l'influence des algues, ou en l'absence de tout être organisé, rien de pareil ne se manifeste.

« C'est sans doute à quelque phénomène analogue à celui que M. Lewy vient de mettre en évidence, qu'il faut attribuer cette production extraordinaire d'hydrogène sulfuré reconnue par les marins anglais sur la côte d'Afrique, dans le voisinage de l'embouchure du Niger, et à laquelle M. Daniell attribuait la corrosion rapide du doublage en cuivre des navires et la mortalité excessive des expéditions qui ont tenté de remonter le fleuve ou de séjourner dans ces parages.

« Dans celles de ces flaques où la végétation est abondante, on constate avec facilité les variations que l'oxygène dissous dans l'eau éprouve par l'effet de l'action solaire ou par sa privation. Les analyses suivantes en donnent une idée; elles représentent la moyenne de quelques expériences. Un litre d'eau des flaques renferme :

	Matin.	Soir.	
Acide carbonique.....	3,6	3,3	centimètres cubes
Oxygène.....	5,6	6,7	
Azote.....	10,9	11,6	
	20,1	21,6	centimètres cubes.

« M. Morren avait déjà constaté des phénomènes de cette nature ; mais les expériences de M. Lewy n'ont jamais présenté des variations aussi étendues que celles qui avaient été admises par M. Morren, quoique les variations reconnues par ces deux observateurs aient toujours eu lieu dans le même sens.

« Il demeure établi par leurs analyses, que cette portion limitée de l'atmosphère terrestre qui est emprisonnée dans l'eau des mers y éprouve, sous l'influence du jour ou de la nuit, et par l'action des végétaux ou des animaux, des changements plus sensibles, quoique de la même nature que ceux qu'on remarque dans l'atmosphère libre de la terre. »

6. — Sur la décomposition de l'eau en ses gaz constitutifs au moyen de la chaleur; par M. Grove (*L'Institut*, n° 670, p. 371).

L'auteur de cette note rappelle en premier lieu ce fait que l'oxygène et l'hydrogène exposés à une haute température, ou à l'étincelle électrique, se combinent immédiatement pour former l'eau. Il annonce ensuite qu'il a découvert que tous les procédés à l'aide desquels on forme l'eau sont aussi propres à la décomposer. Il croit que l'explosion d'un mélange de gaz par l'étincelle électrique est

due seulement à la chaleur de l'étincelle et nullement à l'électrolyse. Puis M. Grove signale les avantages d'une certaine forme de l'eudiomètre de Volta dans lequel on emploie le platine incandescent pour effectuer la décomposition. Au moyen d'un appareil de ce genre on décompose facilement l'ammoniaque, le camphre, le protoxyde et le peroxyde d'azote. Il annonce que le gaz hydrogène qu'on expose au fil en état d'ignition indique toujours la présence de l'oxygène, et qu'il est impossible de faire passer de l'hydrogène gazeux à travers l'eau sans qu'il enlève assez d'oxygène pour acquérir la faculté de rendre le phosphore lumineux.

M. Grove a également remarqué que si on expose l'hydrogène et l'acide carbonique à l'action d'un fil de métal porté à la chaleur rouge, il y a contraction du volume avec formation d'oxyde de carbone ; si au lieu d'acide carbonique, on emploie de l'oxyde de carbone, les gaz mélangés augmentent de volume, et l'oxyde de carbone, empruntant de l'oxygène à l'eau, est converti en acide carbonique; on a donc ainsi deux résultats différents dus à une même cause : au moyen de l'hydrogène on enlève de l'oxygène à l'acide carbonique, et, au moyen du même gaz, on enlève de l'oxygène à l'eau.

Si on forme de la vapeur d'eau dans le tube eudiométrique et qu'on agisse sur elle au moyen d'un fil métallique à l'état d'ignition, il se forme par le refroidissement une petite bulle de gaz qui consiste en oxygène et hydrogène dans les proportions exactes pour faire l'eau, C'est là le premier résultat de l'action du fil métallique rouge; en quelques secondes il se forme une petite bulle de gaz; mais si l'action est continuée pendant une semaine, ce gaz n'augmente pas en quantité. Il est facile néanmoins d'enlever la bulle aussitôt qu'elle est formée et d'amener une nouvelle quantité de vapeur sous l'influence du fil chauffé, et de recueillir ainsi une quantité de gaz bien suffisante pour un examen eudiométrique. L'auteur décrit même une foule d'appareils à l'aide desquels on peut exécuter cette expérience.

On pourrait peut-être objecter que le fil étant porté au rouge par une batterie voltaïque, la décomposition n'est pas due à la chaleur du fil, mais à une action électrolytique ; mais cette objection ne peut avoir de poids auprès des personnes familiarisées avec les phénomènes électriques. Dans le but toutefois d'écarter tous les doutes, on a supprimé entièrement l'emploi de la batterie, et les

résultats ont été obtenus uniquement par l'intervention de la chaleur seule de la manière suivante. On a soudé, dans un tube d'argent, un tube capillaire de platine, et ce dernier a été rattaché avec un tube courbé propre à permettre l'enlèvement de tout gaz qui pourrait se former. Les tubes ayant été remplis d'eau distillée, on a plongé leurs extrémités dans des bains d'huile ou d'eau, et on a dirigé la flamme d'une lampe à alcool, activée par un chalumeau, sur le tube capillaire de platine, ce qui l'a porté presque immédiatement au rouge blanc. L'eau est aussitôt couvertie en vapeur et cette vapeur est décomposée par l'action de la chaleur seule. En appliquant donc ainsi la chaleur, on convertit la vapeur en un mélange de gaz oxygène et hydrogène, et cette opération peut être poursuivie pendant un temps quelconque en enlevant la bulle de gaz qui se forme, et amenant une nouvelle quantité de vapeur sous l'influence du platine incandescent. Si on fait tomber dans l'eau des globules fondus de platine, il se forme aussi immédiatement une bulle de gaz oxy-hydrogène qu'on peut recueillir dans un tube renversé.

7. — Conservation de l'eau; par M. Périnet (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 301).

M. Périnet est parvenu à préserver l'eau de la corruption, en mêlant à des barriques d'eau de 250 litres un kilogramme et demi d'oxyde noir de manganèse par barrique. Il a laissé cette eau pendant sept ans dans ces mêmes barriques qu'il a exposées à diverses températures, et au bout de ce temps, elle s'est trouvée limpide, inodore, et d'aussi bonne qualité qu'en commençant l'expérience.

8. — Remarques sur la théorie de M. Leplay, touchant la réduction des oxydes métalliques par le charbon; par M. Gay-Lussac (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 221).

M. Leplay, frappé de voir que dans les usines à zinc du nord de l'Allemagne, où l'on prépare ce métal par un mélange d'oxyde et de charbon, on s'inquiétait peu de l'intimité du mélange, a conçu le premier que la réduction des oxydes pouvait s'effectuer par l'intermédiaire de l'oxyde de carbone, et non par le contact direct du charbon. Il établit en principe que *l'oxyde de carbone réduit* tous les minerais et carbure tous les métaux qui peuvent être réduits et

carburés par cémentation. Plus tard, M. Leplay fit, de concert avec M. Laurent, des recherches de laboratoire qui avaient pour objet de venir à l'appui de son idée.

L'action réductrice de l'oxyde de carbone fut parfaitement reconnue ; MM. Leplay et Laurent constatèrent encore qu'en introduisant dans un tube de porcelaine chauffé à 30 ou 35 degrés Wedgwood, un cristal de peroxyde de fer et un morceau de charbon, placés chacun séparément dans une petite auge de platine, on réduisait l'oxyde ferrique à l'état métallique, en dégageant, durant toute l'opération, un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Dans ce dernier fait, l'oxygène de l'air faisait les frais de la première quantité d'oxyde de carbone nécessaire à la réduction ; l'oxyde de fer le changeait en acide carbonique : une réduction de l'acide carbonique par le charbon ramenait à l'oxyde de carbone, et, de proche en proche, on arrivait à la revivification complète du fer.

Plus tard, à la suite de nouvelles expériences qui lui sont propres, M. Laurent admit que le carbone était volatil ; et dès lors la réduction des oxydes métalliques par l'oxyde de carbone ou par la vapeur de charbon, et la carburation des métaux par cette même vapeur, devenaient des faits très-simples, conformes aux principes des anciens chimistes ; *corpora non agunt nisi soluta.*

C'est à ce point que M. Gay-Lussac prend la question en combattant la théorie de MM. Leplay et Laurent. « MM. Leplay et Laurent, dit-il, tout en prouvant que l'oxyde et la vapeur du carbone peuvent réduire les oxydes et carburer les métaux, auraient dû prouver aussi que le carbone est impuissant, comme corps solide, à produire les mêmes effets ; les explications, si faciles à trouver, seraient venues après. Leur théorie est donc incomplète, inexacte sous certains rapports ; et quelques courtes observations en donneront la preuve.

« Est-il vrai que le carbone, comme corps solide, ne peut pas réduire les oxydes métalliques, ni carburer les métaux ?

« Cependant, lorsqu'on chauffe, avec du noir de fumée parfaitement calciné, un oxyde métallique facilement réductible, comme les oxydes d'argent, de mercure, de cuivre, de plomb, de bismuth, etc., la réduction a lieu avant la chaleur rouge, et bien au-dessous de la température à laquelle le carbone peut transformer l'acide carbonique en oxyde de carbone, et il ne se dégage que de l'acide carbonique absolument pur. Pour tous ces oxydes, la réduc-

tion est opérée directement par le carbone, et ne peut être attribuée à son oxyde qui est absent de l'opération.

« Sans doute, l'oxyde de carbone réduirait aussi très-bien, à une température convenable, les mêmes oxydes métalliques, et sûrement plus vite que le carbone. Mais ce n'est pas là la question ; il suffit de démontrer, ou plutôt de rappeler que le carbone seul, à une température très-modérée, réduit les oxydes métalliques sans intervention aucune de l'oxyde de carbone ou de tout autre fluide élastique.

« Mais, indépendamment des oxydes que le carbone réduit directement à une température inférieure à celle à laquelle il pourrait décomposer l'acide carbonique, il en est beaucoup d'autres qui résistent à l'oxyde de carbone, même à une température très-élevée, et qui sont réductibles par le carbone. Tels sont les oxydes de manganèse, de chrome, de cérium, de titane, de potassium, etc.

« Or, puisque le carbone réduit, et les oxydes qui ne demandent qu'une chaleur modérée et ceux qui en exigent une très-élevée, circonstances dans lesquelles l'oxyde de carbone reste inactif, n'est-il pas évident qu'il pourra réduire aussi les oxydes qui exigent une chaleur intermédiaire à laquelle l'oxyde de carbone pourrait manifester son action ? Mais en disant que le carbone agirait alors concurremment avec l'oxyde de carbone dans la réduction des oxydes, nous ne voulons que poser le fait, convaincus d'ailleurs que par suite d'un contact beaucoup plus intime avec le minerai que n'en peut avoir le charbon, il doit en opérer la réduction beaucoup plus rapidement.

« On dira sans doute que, lorsqu'un oxyde exige une haute température pour être réduit, ce n'est pas lui qui est l'agent réducteur, mais bien sa vapeur. On pourrait répondre que l'intervention de la vapeur de carbone dans la réduction des oxydes, et son existence même, pourraient être regardées comme étant encore problématiques ; mais laissant de côté cette objection, pourquoi refuserait-on au carbone, à une haute température, la propriété de réduire immédiatement, par cémentation, si l'on veut, les oxydes, et de carburer les métaux, quand il est incontestable que, dans les circonstances les plus défavorables, à une température peu élevée, il réduit directement un grand nombre d'oxydes métalliques?

« Nous sommes donc fondés à dire, d'après les expériences directes et les plus fortes analogies, que le carbone, quoique solide et conservant cet état, peut agir sur d'autres corps également so-

lides, bien que son action doive être plus lente que celle de l'oxyde de carbone, quand ils sont placés d'ailleurs l'un et l'autre dans des circonstances semblables, favorables à tous deux. MM. Leplay et Laurent, pour expliquer la cémentation et la carburation par simple contact, qui, pour eux, sont des opérations obscures et mystérieuses, invoquent l'état vaporeux que peut prendre le carbone, et croient en avoir résolu toutes les difficultés; mais la cémentation ou la propagation d'un effet chimique à travers la masse d'un corps solide, a lieu tout aussi bien par addition de matière que par soustraction ; et si, dans ce dernier cas, la matière soustraite, comme l'oxygène d'un oxyde, laisse effectivement des pores accessibles à un fluide élastique tel que l'hydrogène ou l'oxyde de carbone, il n'en est plus de même pour la cémentation avec addition de matière, comme dans la carburation du fer où le métal conserve toute son imperméabilité. En admettant donc que la vapeur de carbone ait déposé une première couche de carbone à la surface du fer et qu'il y ait eu combinaison, comment la carburation se propagera-t-elle dans l'intérieur de la masse inaccessible à la vapeur de carbone, et en quoi différera-t-elle de celle qui s'effectuera par le simple contact du charbon? Enfin, en quoi sera-t-elle moins mystérieuse? Assurément, la cémentation prise dans sa généralité, n'est pas encore suffisamment expliquée; mais on peut maintenir qu'elle est entièrement indépendante de la fluidité du corps cémentant ; car, dès qu'on admet que le fluide peut pénétrer dans les pores du corps solide et y exercer son action, il n'y a plus alors à proprement parler, cémentation ou propagation d'une action chimique à travers la masse, il y a simplement action par voie de contact ou de mélange.

« J'ajoute, dit M. Gay-Lussac en terminant, qu'il n'est plus permis aujourd'hui d'avoir une foi aveugle au principe si banalement répété des anciens chimistes, *corpora non agunt nisi soluta.* Il est certain, au contraire, que tous les corps solides, liquides ou aériformes, agissent les uns sur les autres, mais que des trois états des corps, l'état solide est le moins favorable à l'exercice de l'affinité. »

L'importance de la question soulevée par M. Gay-Lussac, et l'importance bien plus grande encore de la conclusion générale à laquelle il est arrivé, nous ont engagés à reproduire la majeure partie de sa note. Nous n'essayerons pas de reprendre la discussion sur ce sujet après un pareil maître. Il est difficile cependant, à la

suite des faits sur lesquels porte cette critique, de ne pas se demander si la présence d'un peu de vapeur d'eau ne doit pas compliquer les phénomènes.

La décomposition de cette eau par le charbon à une chaleur peu élevée, aussi bien qu'aux plus hautes températures, ne peut-elle pas donner naissance à de l'hydrogène carboné, ou à de l'hydrogène qui, se joignant à l'oxyde de carbone, deviendra un intermédiaire puissant pour préparer la réduction ou la cémentation ?

9. — Nouvel acide du soufre ; par M. Wackenroder (*Archiv. der Pharmacie,* t. XLVII, p. 272).

Cet acide fut découvert en recherchant une méthode convenable pour purifier l'acide muriatique brut. Ce dernier, traité par le gaz sulfhydrique qui éloigne l'arsenic, dégage de l'acide sulfureux, et sépare, à la distillation, de fins flocons de soufre. On ne peut s'expliquer ce fait, qu'en admettant qu'une partie de l'acide sulfureux, qui probablement se rencontre toujours en assez grande abondance dans l'acide muriatique brut fabriqué aujourd'hui, ne se trouve pas complétement décomposé par l'acide hydrosulfurique.

Les recherches récentes de MM. Fordos et Gélis, celles de M. Plessy, étaient propres à faire soupçonner un nouvel acide du soufre ; et c'est dans ce but que M. Wackenroder poursuivit son examen.

Quand, dans une solution aqueuse d'acide sulfureux saturée à la température ordinaire, on dirige un courant d'hydrogène sulfuré, on voit aussitôt commencer la décomposition mutuelle qui dure tant que le gaz prédomine. Le liquide fortement trouble et blanc jaunâtre, ne sépare qu'un peu de soufre sous forme d'un léger dépôt jaune clair.

Voici d'abord quelques détails sur le dépôt.

Recueilli sur un filtre et séché très-lentement à l'air, il forme un vernis jaune vert et brillant. Au bout de huit jours, et à 20 degrés, il devient dur et cassant, et ressemble aussi par sa couleur au soufre commun.

Un mince couche de ce dépôt encore humide, étendue sur un verre, laisse reconnaître au microscope des grains cristallins, mais sans facettes cristallines. Au bout de huit jours, on y voit une surface cristalline brillante, et en détachant forcément cette masse du verre, elle ressemble au soufre cristallisé après fusion.

Une goutte du liquide, versée sur un verre avant que tout le dépôt se soit formé, laisse pendant l'évaporation reconnaître au microscope une agglomération de grains cristallins de soufre, une sorte de cristallisation ; et après siccité entière, le soufre a l'aspect d'un réseau de filets de perles.

Le soufre qui se sépare ici est évidemment sous la forme rhomboïdale.

Ce dépôt desséché et durci se volatilise par le chauffage dans un tube de verre sans laisser de résidu ni dégager de gaz sulfhydrique ; de façon que le déficit en poids ne s'élève pas même à 1 pour 100. Quant à la liqueur, dès que l'acide hydrosulfurique prédomine, il se forme un nouvel acide qui n'est nullement l'un de ceux qu'on a dernièrement découverts, et que M. Wackenroder nomme acide *pentathionique*.

Le liquide ainsi saturé traverse deux et trois filtres sans perdre son aspect lactescent; si on le congèle et qu'on chauffe ensuite, le soufre suspendu ne se sépare qu'en partie. Mais ce soufre se sépare instantanément en gros flocons quand le liquide fortement acidulé est mélangé avec un sel alcalin, et particulièrement avec le sel marin. Aussi l'acide se clarifie dès qu'on le neutralise avec un carbonate alcalin ou un alcali fixe.

Pour obtenir l'acide pur, il suffit de tremper dans la liqueur une lame de cuivre, en la renouvelant jusqu'à ce qu'elle ne noircisse plus, même après y avoir séjourné quelques heures. Cette liqueur se trouve alors parfaitement claire et incolore.

Mais comme cette clarification réclame plusieurs jours, le mieux est de secouer la liqueur avec de la limaille de cuivre un peu chauffée à l'air. La liqueur devient limpide en quelques minutes ; cependant elle contient généralement une trace d'oxyde de cuivre qu'on peut éliminer par l'acide sulfhydrique. L'excès de ce dernier est à son tour éliminé par évaporation.

Dans le cas où l'acide devrait servir à former un sel de baryte, il est inutile d'éliminer préalablement l'oxyde de cuivre ; car, dans l'agitation du liquide acide avec le carbonate de baryte et par une légère addition d'eau de baryte, cet oxyde se sépare de lui-même.

L'acide liquide pur est totalement incolore et inodore, d'une saveur acide et un peu amère; il rougit fortement le papier de tournesol, et ne s'altère pas le moins du monde, même après un séjour de six mois à une température de 20 degrés. On peut donc le considérer

comme parfaitement fixe. Il contient, il est vrai, un peu d'acide sulfurique, mais qui provient de l'acide sulfureux primitif.

La solution affaiblie peut se concentrer à une douce chaleur jusqu'à la densité de 1,370. Ainsi concentré, cet acide dépose, par un froid rigoureux, des aiguilles, mais qui ne peuvent être soumises à une plus ample analyse. En six mois, il ne s'altère que très-peu, et l'on n'y peut remarquer que quelques flocons de soufre.

Cette solution, chauffée dans une cornue, laisse d'abord dégager du gaz hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux avec de l'eau ; d'où il se fait que, dans le produit distillé, il se sépare du soufre. Le résidu de la cornue est un hydrate d'acide sulfurique où surnagent des gouttes de soufre jaune foncé, qui cristallisent par le refroidissement.

L'acide affaibli donne, avec les carbonates alcalins, les alcalis purs et les terres alcalines, des solutions parfaitement neutres, ainsi qu'avec le carbonate de plomb ; mais il est impossible, soit par évaporation, soit par addition d'éther et d'alcool, de séparer la combinaison sous forme de sel solide. C'est précisément en ceci qu'il se distingue des sels de MM. Fordos et Gélis, et de M. Plessy.

La solution du sel de baryte se trouble à mesure que la température augmente, sans former du sulfate de baryte. Décomposée par l'acide sulfurique, cette solution donne, outre le nouvel acide, un peu d'acide hyposulfureux, ou mieux, un acide que le nitrate mercureux précipite en noir.

Ceci explique quelques variations dans le poids du soufre.

Après de nombreux essais analytiques, dont M. Wackenroder consigne les résultats, il représente son acide nouveau par S^5O^5, et considère qu'il se combine à 1 équivalent de base. On aurait ainsi pour le sel de baryte dissous :

$$S^5O^5,\ BaO + Aq.$$

De sorte qu'en résumant les composés les plus nouveaux du soufre, on forme la série suivante :

S^4O^5 acide de MM. Fordos et Gélis
S^4O^5 isomère de M. Plessy
S^5O^6 autre acide de M. Plessy
S^5O^5 acide de M. Wackenroder
isomère de l'acide hyposulfureux.

Réactions de l'acide pentathionique.

M. Wackenroder résume ainsi les réactions de son nouvel acide.

L'acide affaibli n'est pas troublé par l'hydrogène sulfuré ni par les acides sulfurique ou muriatique affaiblis, mais l'acide sulfurique concentré le décompose totalement, en séparant du soufre, l'acide nitrique concentré en formant de l'acide sulfurique et précipitant du soufre, le chlore gazeux en formant de l'acide sulfurique. Le chlorure de baryum ne trouble l'acide pentathionique que quand cet acide contient de l'acide sulfurique.

Le bichlorure et le cyanure de mercure produisent peu à peu des précipités blancs jaunâtres, floconneux. Le nitrate mercureux donne un précipité floconneux, blanc jaunâtre. Ce dernier noircit un peu et lentement à l'air. Le nitrate d'argent précipite lentement en jaune ; ce précipité brunit bientôt, devient noir et acquiert un éclat métallique. L'acétate de plomb ne réagit pas sur l'acide, mais donne avec le sel de baryte un précipité blanc abondant.

Le protochlorure d'étain donne un précipité qui jaunit un peu avec le temps. Si l'on ajoute simultanément un peu d'ammoniaque, le précipité est chocolat. Le chlorure de fer jaunit simplement l'acide. Une addition de ferrocyanure de potassium produit après un certain temps du bleu de Prusse.

Le soufre ne se dissout pas. Le phosphore, même à une douce chaleur, n'agit pas.

La limaille de cuivre bouillie avec l'acide d'une densité de 1,032, laisse dégager de l'acide sulfureux et forme du sulfure de cuivre. Il reste de l'acide sulfurique dans le liquide, s'il n'a pas bouilli trop longtemps. Le fer métallique donne par l'ébullition de l'hydrogène sulfuré, puis de l'acide sulfureux, et il reste du sulfure de fer, plus du sulfate et de l'hyposulfite ferreux.

Par l'évaporation du pentathionate de baryte, il se sépare une poudre cristalline d'un jaune blanc ; et il reste dans le liquide un hyposulfite de baryte. L'analyse du précipité ne conduit à rien de certain.

L'acide saturé à froid par le carbonate de soude filtre limpide. Ce liquide bouilli devient jaune, répand une odeur fétide, analogue à celle de l'hydrogène sulfuré, et sépare des flocons de soufre jaune, vert et tenace. Après filtration, il se fait un trouble nouveau, blan-

châtre ; mais la liqueur conserve sa neutralité. Par l'évaporation, elle donne de gros cristaux, que l'analyse montre être de l'hyposulfite de soude pur, que M. Rammelsberg formule par

$$S^2O^2, NaO, 5HO.$$

10. — Note sur la falsification de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, par les acides nitrique et nitreux ; par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 367).

M. Anthon fait remarquer que l'acide sulfurique provenant de la distillation du sulfate de fer contient souvent des produits nitreux aussi bien que les autres acides du commerce. Les fabricants ajoutent de l'acide nitrique à l'eau où doit se condenser l'acide distillé.

11. — Combinaison de l'acide sulfurique avec le bioxyde d'azote ; par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 13).

M. Anthon, qui ignorait sans doute les recherches récentes sur la combinaison de l'acide sulfurique avec les produits nitreux, a aussi trouvé de son côté que cette combinaison du bioxyde d'azote avec l'acide sulfurique concentré, ne se fait qu'au contact de l'air avec absorption d'oxygène.

12. — Séparation du sélénium dans la préparation du gaz hydrochlorique ; par M. Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 358).

En préparant du gaz hydrochlorique avec de l'acide sulfurique noirci par des substances organiques, M. Reinsch a obtenu un dépôt assez abondant d'une poudre rouge qui consistait en sélénium. L'acide sélénique mêlé à l'acide sulfurique avait sans doute été réduit par l'acide sulfureux que produisaient les matières organiques en réagissant sur l'acide sulfurique.

13. — Mémoire sur la fusion du phosphore ; par M. Ed. Desains (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 149).

Dans son mémoire, M. Ed. Desains détermine non-seulement le point de fusion du phosphore, mais encore sa chaleur spécifique à l'état liquide et sa chaleur latente. Il accompagne ce travail qu'il se propose de continuer sur les corps facilement fusibles, de

détails très-précis sur les circonstances de son expérience et sur les méthodes qu'il emploie.

Le point de fusion et de solidification du phosphore doit être fixé à 44°, 2.

Comparant ensuite les chaleurs spécifiques du phosphore à l'état solide et à l'état liquide, M. Desains a reconnu, que solide ou liquide le phosphore se refroidissait également vite de 30 à 22 degrés. Il en a conclu qu'il avait, dans ces deux états, même chaleur spécifique.

Quant à la chaleur spécifique du phosphore rapportée à celle de l'eau, elle doit s'exprimer par 0,2, par suite de deux séries d'expériences exécutées sur le phosphore liquide de 26 à 50°.

Enfin, M. Desains a trouvé, comme moyenne de huit expériences, le nombre 5,4 pour la chaleur latente du phosphore.

14. — Sur l'existence d'un nouvel oxacide de l'azote, et sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; par M. Ch. Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 609).

L'auteur cherche à prouver que le liquide bleu qu'on obtient en condensant par le froid un mélange humide d'acide hypoazotique et de bioxyde d'azote, n'est ni de l'acide azoteux ni un mélange de bioxyde d'azote et d'acide hypoazotique, mais bien un composé défini, dont la formule probable serait Az^2O^7 ($Az = 175$), correspondant à l'acide surmanganique.

L'auteur est convaincu que cet acide existe distinctement des autres, parce que, au lieu de s'unir comme l'acide azoteux à l'acide sulfurique, il est décomposé au contact de ce dernier en acide hypoazotique qui se dégage et en acide azoteux qui se combine à l'acide sulfurique.

Du reste, cet acide nouveau ne se combinerait pas aux bases, bien qu'il puisse s'unir à l'eau. Toutefois, un excès d'eau le décompose. Aucune analyse directe ou indirecte ne paraît venir à l'appui de ces différentes considérations.

Voici maintenant les propositions que M. Barreswil avance au sujet de la fabrication de l'acide sulfurique.

1° Le bioxyde d'azote et l'acide sulfureux, au contact de l'air, s'unissent pour former le composé SO^3, AzO^3, combinaison d'acide sulfurique et d'acide azoteux;

2° Ce composé, très-instable, se décompose dans l'eau, suivant les proportions du véhicule, soit en acide hypoazotique et en deutoxyde d'azote, ou en acide azotique et en deutoxyde d'azote, ou bien enfin en acide perazoteux et en deutoxyde d'azote;

3° L'acide hypoazotique avec l'acide sulfureux régénère la combinaison SO^3, AzO^3, et par conséquent le bioxyde d'azote;

4° L'acide azotique forme, avec le deutoxyde d'azote, l'acide perazoteux, qui, avec l'acide sulfureux, produit finalement du deutoxyde d'azote et de l'acide sulfurique.

Ainsi, l'absorption de l'oxygène par l'acide sulfureux dépend, non d'une oxydation directe, mais, d'une part, de la formation et de la décomposition successives d'un composé SO^3,AzO^3; d'autre part, de la réaction du bioxyde d'azote sur l'air, et de celle de ce gaz et de l'acide azoteux sur l'acide azotique.

15. — Combinaison de la chaux avec l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote; par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 18).

En faisant arriver simultanément du bioxyde d'azote et de l'acide sulfureux sur de l'hydrate de chaux pur et sec contenu dans un vase refroidi par de la neige, M. Anthon est parvenu à fixer les deux gaz : il obtient une poudre blanche, sèche, grenue, inodore, d'un goût particulier et non alcaline. En l'arrosant avec de l'eau elle forme un liquide clair, incolore, d'une saveur répugnante, qui, par l'addition des acides hydrochlorique, nitrique et sulfurique dégage du bioxyde d'azote. L'eau laisse une partie insoluble qui consiste en sulfite de chaux.

16. — Discussion sur les acides minéraux entre eux (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 507).

Nous avons fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 13, et 1846, p. 67) les résultats d'un travail de M. Frémy sur plusieurs combinaisons des acides oxygénés du soufre, avec les acides oxygénés de l'azote; nous avons tâché, dès le début, de faire apprécier le véritable sens des faits qui avaient été observés par l'auteur. En publiant son mémoire rédigé au complet, M. Frémy a oublié complétement des recherches antérieures et tout à fait analogues aux siennes, dont il a reproduit cependant toutes les conclusions

générales comme si elles étaient une conséquence entièrement nouvelle de ses propres travaux.

Cette rédaction a déterminé M. Millon à adresser aux *Annales de Chimie* une lettre que nous reproduisons; nous transcrivons également la réponse de M. Frémy, que nous ferons suivre de remarques très-courtes.

Lettre de M. Millon à Messieurs les rédacteurs des *Annales de Chimie et de Physique.*

« Dans un travail sur les acides sulfazotés insérés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XV, page 408, M. Frémy s'exprime ainsi : « Si mes observations s'étendent, comme je n'en « doute pas, à d'autres acides minéraux, l'histoire des acides pren- « dra désormais un développement nouveau; car à côté des acides « binaires viendront se placer des groupes nombreux d'acides « composés qui seront formés par la réunion des acides à radicaux « différents. »

« Il semblerait résulter de ces expressions que les combinaisons de M. Frémy ont fourni, sinon le premier exemple, au moins la première démonstration de l'union variée de deux acides minéraux. Cette opinion est certainement éloignée de sa pensée, car elle serait aussi contraire que possible à la vérité. Mais comme j'ai lieu de croire que la rédaction contre laquelle je m'inscris pourrait présenter à d'autres lecteurs le sens que j'ai craint d'y reconnaître sans qu'ils aient d'aussi bonnes raisons que les miennes pour en rétablir la signification réelle, je vous demanderai la permission de rappeler que j'ai fourni dans un travail antérieur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII, page 336) une exposition aussi complète que possible de la combinaison des acides minéraux entre eux. Après avoir décrit et analysé dix composés acides résultant de la combinaison de l'acide sulfurique, tant avec l'acide iodique qu'avec deux nouveaux acides de l'iode, j'ai pu ajouter comme conclusion générale : « Il faut admettre que les « acides minéraux se combinent entre eux au nombre de deux, « de trois et dans des proportions variables; que ces combinaisons, « dans les circonstances où elles se produisent, possèdent la forme, « la constitution et la stabilité des combinaisons qui sont le mieux « définies. »

« M. Frémy insiste encore, dans le même mémoire, page 479, sur

le mode de combinaison des corps; la manière dont il caractérise l'union particulière de plusieurs groupements m'a rappelé si exactement tout un travail de discussion qui porte sur le même objet, que je me crois encore ici autorisé à élever une réclamation ; ce travail en faveur duquel je revendique mes droits est inséré aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XIII, page 385 : j'ai taché d'y développer le mode de *combinaison intime des corps.* Ce sont des considérations auxquelles j'attache de la valeur, et sur lesquelles je me propose de revenir. »

Observations de M. E. Frémy sur la lettre de M. Millon.

« Comme le mémoire de M. Millon sur l'acide iodique et celui que j'ai publié récemment sur les acides sulfazotés se trouvent insérés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, on pourra facilement apprécier la valeur de la réclamation de M. Millon et le degré de ressemblance qui peut exister entre les combinaisons de l'acide sulfurique et de l'acide iodique, et celles que j'ai examinées dans mes recherches sur les acides sulfazotés.

« Quant aux idées que j'avais émises sur les groupements complexes et que M. Millon croit avoir énoncées avant moi, dans un travail sur *la combinaison intime des corps*, j'y attache peu d'importance, et je les abandonne volontiers à M. Millon, quoique les phrases de son mémoire ne me paraissent pas suffisamment claires pour justifier ses prétentions.

« M. Millon croit aussi que j'ai voulu donner la première démonstration de l'union variée de deux acides minéraux; il est dans l'erreur : je connaissais depuis longtemps des exemples nombreux d'acides doubles, et principalement ceux qui sont formés par la combinaison de l'acide iodique avec plusieurs acides minéraux qui ont été décrits par Sir Humphry Davy de la manière la plus nette. Je me suis proposé seulement dans mes recherches sur les acides sulfazotés, de faire connaître des combinaisons nouvelles, qui pourront peut-être donner quelque intérêt à ces groupements complexes, dont tous les chimistes admettaient l'existence avant le mémoire de M. Millon sur l'acide iodique. » Telle est la réponse de M. Frémy.

Il résulte de cette réponse que les idées théoriques émises par M. Millon sur les groupements complexes, ont semblé assez bonnes à M. Frémy tant qu'il a cru pouvoir se les attribuer; mais

que du moment où il n'y a plus aucun droit, il y attache peu d'importance et les abandonne très-volontiers à M. Millon. Cette première concession nous suffit, et quant aux choses qui ne semblent pas suffisamment claires à M. Frémy, nous lui fournirons, dès qu'il lui aura plu de les signaler, tous les éclaircissements désirables.

Mais nous serons un peu plus exigeants sur la seconde partie des insinuations de cette réponse.

M. Frémy, qui promettait de faire prendre désormais un développement nouveau à l'histoire des acides, se rappelle, non dans son mémoire, mais dans sa réponse, qu'il existe des exemples nombreux d'acides doubles. La réminiscence est un peu tardive, mais pour qu'elle ne profite pas à M. Millon et lui ôte, s'il se peut, le mérite d'un travail nouveau et pénible, M. Frémy ajoute qu'il se rappelle principalement les acides doubles formés par la combinaison de l'acide iodique avec plusieurs acides minéraux et qui ont été décrits par Sir Humphry Davy *de la manière la plus nette.* Tous les chimistes au courant de cette question savent que les acides de H. Davy ont été révoqués en doute par M. Thénard, niés par M. Gay-Lussac, et que Sérullas n'a pu les reproduire. Davy assurait qu'ils sont volatils, et tous sont complétement décomposés par la chaleur : il ne soupçonnait pas l'existence de deux acides nouveaux de l'iode que M. Millon a fait connaître, et sans cette découverte, il n'y a que confusion inextricable dans tous les acides complexes. C'est là ce que M. Frémy appelle des acides *décrits de la manière la plus nette.*

M. Frémy doit connaître les indications de H. Davy pour les juger avec tant d'assurance, et pourtant, lorsqu'on affirme que les acides sulfoiodiques sont décrits de la manière la plus nette par le chimiste anglais, il faut ignorer ou avoir l'envie de tromper ses lecteurs. Nous n'insistons pas; il existe certainement parmi les chimistes au courant de cette question des esprits libres de leur jugement qui ne seront pas intéressés à soutenir les insinuations étranges de M. Frémy : ceux-là sauront comment il entend, en matière scientifique, le droit de propriété et la sincérité des assertions.

17.—Influence de la lumière, de la chaleur et de la pile électrique sur l'acide nitrique monohydraté; par M. Schoenbein (*Journal für prak. Chemie*, t. XXXVIII, p. 85).—**Rapport de l'acide**

hyponitrique avec l'acide sulfureux, le protosulfate de fer et le protochlorure d'étain (*ibid.*, t. XXXVIII, p. 87).

M. Schœnbein est convaincu que quand on dissout l'acide hyponitrique dans l'eau, il se fait indépendamment de l'acide nitrique et de l'acide nitreux une combinaison suroxygénée de l'hydrogène analogue à l'eau oxygénée, et aux oxydants les plus énergiques, combinaison qu'il compare nécessairement à l'ozone. L'acide sulfureux, le protosulfate et le protochlorure d'étain donnent naissance à cette même combinaison lorsqu'ils agissent sur l'acide nitrique.

M. Schœnbein fait ensuite remarquer la décomposition prompte de l'acide nitrique monohydraté par la chaleur, la lumière et la pile voltaïque, toujours avec la production de cette même combinaison suroxygénée de l'hydrogène.

On voit que c'est là une hypothèse nouvelle sur la cause de l'influence oxydante qu'exerce l'acide nitreux.

18. — Nitrification spontanée; par M. Schœnbein (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 47).

L'auteur pense que dans la combustion lente du phosphore disposé de manière à produire de l'ozone, il se fait aussi de l'acide nitrique. L'oxydation de l'azote lui paraît même inséparable, dans le plus grand nombre des circonstances, de la formation de l'ozone.

19. — Recherches sur l'eau régale et sur un produit particulier auquel elle doit ses principales propriétés; par M. A. Baudrimont (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 24).

M. Baudrimont a inséré ici son travail complet dont nous avons déjà parlé avec détail (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 63); nous regrettons qu'il n'ait pas tenu compte, dans cette rédaction définitive, des expériences qui établissent que le liquide qu'il a condensé ne saurait correspondre par sa composition à l'acide nitrique. Cette lacune laisse son mémoire tout à fait insuffisant sur un point très-important.

20. — Remarque sur l'eau de chlore; par M. Geiseler (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 1). — **Même sujet** (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 351 et t. XLII, p. 47). — **Action de l'acide hydrochlorique sur le chlorate de potasse;** par M. Boettger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 381).

Ces notes que nous signalons dans différents recueils allemands,

ont toutes pour objet la préparation du chlore et de l'eau de chlore. Dans le travail de M. Geiseler, tous les faits relatifs tant à la solubilité du chlore dans l'eau, qu'à la conservation de l'eau chlorée, à sa concentration, à son dosage, sont relevés avec beaucoup de soin.

Mais comme nos connaissances chimiques sont très-suffisantes sur ce sujet, il lui était difficile d'y ajouter quelque chose de nouveau. Dans une de ces notes on propose la réaction du chlorate de potasse et de l'acide hydrochlorique comme moyen de produire le chlore, et M. Boettger discute cette réaction très-sérieusement. Mais la note et la discussion n'apprennent rien sur la décomposition du chlorate de potasse par l'acide hydrochlorique. On trouve même, il faut le dire, dans l'une et l'autre une grande ignorance des faits les plus élémentaires de cette réaction.

21. — Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, la composition des fluorures, et le poids atomique du fluor; par M. Louyet (*L'Institut*, n° 673, p. 389).

L'auteur rappelle d'abord les différentes tentatives qui ont été faites jusqu'à ce jour pour isoler et mettre en évidence le radical de l'acide fluorhydrique, principalement celles de Davy et de MM. G. Knox et Th. Knox, d'Irlande. Il a répété les expériences de ces derniers en se servant des mêmes appareils en spath fluor qu'ils avaient employés et qu'ils avaient mis à sa disposition.

La plupart de ses expériences ont été faites dans des vases en spath fluor entourés de fils métalliques en tours serrés; par cette disposition on pouvait les élever à une haute température sans les faire éclater. La partie supérieure de ces vases était formée de manière à pouvoir s'emboîter exactement dans l'ouverture d'une large tablette en spath fluor, en sorte que l'ouverture du vase était de niveau avec le plan supérieur de cette tablette. Les récipients destinés à contenir le fluor développé dans le vase étaient des parallélipipèdes rectangles d'environ 8 centimètres de hauteur sur 4 centimètres d'épaisseur. Leur intérieur était évidé en forme de cylindre à base circulaire d'environ 2 centimètres de diamètre, et il contenait un bouchon en spath fluor remplissant exactement la cavité et allant jusqu'au fond. Au milieu de la cavité d'un des récipients, on a pratiqué des ouvertures circulaires dans des parois opposées; contre ces ouvertures et à l'extérieur on a fixé, à l'aide de bandelettes métalliques et d'un mastic, deux lames de spath fluor limpide,

de sorte qu'on pouvait examiner la couleur du gaz contenu dans ce récipient. On a aussi pratiqué plusieurs petites cavités dans la grande tablette qui recouvre le vase en spath fluor; dans ces cavités on place les substances sur lesquelles on désire examiner l'action du gaz contenu dans les récipients. On chauffe des fluorures anhydres dans le grand vase plein de chlore sec. Au bout d'une demi-heure environ, on enlève le bouchon qui ferme l'ouverture du vase, et l'on fait arriver un récipient sur cette ouverture. Le bouchon de spath fluor contenu dans le récipient tombe dans le vase, et il est remplacé par un volume équivalent du gaz contenu dans celui-ci. On remplace le récipient par un autre, et on continue ainsi jusqu'à ce que la capacité du grand vase soit remplie par les bouchons des récipients. On fait alors glisser les récipients pleins de gaz sur la tablette polie, de manière à les amener au-dessus des cavités renfermant les substances d'épreuve. En opérant cette manœuvre avec le récipient à parois transparentes précédemment décrit, on peut déterminer la couleur du gaz.

M. Louyet a répété les expériences de MM. Knox en employant d'abord, comme ils l'ont fait, le chlore sec pour décomposer les fluorures; puis il s'est servi de l'iode préalablement fondu. Le chlore et l'iode lui ont donné des résultats identiques et s'accordant à peu de chose près avec ceux obtenus par MM. Knox. De ses recherches M. Louyet conclut que le fluor est un gaz incolore, odorant, ne blanchissant pas les couleurs végétales, décomposant l'eau à la température ordinaire et sous l'influence de la lumière, attaquant très-faiblement le verre, si tant est qu'il l'attaque, ce qui n'est pas prouvé, agissant sur presque tous les métaux, n'agissant pas sur l'or et le platine à moins qu'il ne soit à l'état naissant. M. Louyet a confirmé ce dernier résultat en démontrant que l'acide fluorhydrique n'agit pas sur les oxydes d'or et de platine. Relativement à la nature du fluor, il a tout à fait rejeté l'hypothèse d'Ampère, c'est-à-dire qu'il a trouvé que ce corps présentait beaucoup plus d'analogie avec l'oxygène, le soufre, corps amphigènes, qu'avec le chlore, le brome, l'iode, corps homogènes.

Le fluor paraît avoir la plus grande tendance à former des composés doubles; ainsi, tandis que le fluor, l'acide fluorhydrique, un mélange d'acides fluorhydrique et azotique n'agissent pas sur le platine, le fluorure de mercure agit sur ce métal pour former un fluorure double. De même, en faisant bouillir l'acide fluorhydrique

concentré avec de l'argent en feuilles, ce métal n'est nullement attaqué; il disparaît instantanément si l'on ajoute à la liqueur une petite quantité de solution de fluorure de mercure.

M. Louyet a en outre remarqué que tous les sels haloïdes d'argent étaient des corps insolubles, indécomposables par le feu et anhydres; le fluorure d'argent, au contraire, est un sel éminemment déliquescent, entièrement décomposé par la chaleur, et contenant de l'eau combinée qui ne peut être expulsée qu'en se décomposant. De même, tandis que tous les sels haloïdes du calcium sont des composés déliquescents, le fluorure de calcium est un sel insoluble.

De plus, si à une solution de chlorure de platine ou de chlorure d'or on ajoute une dissolution de fluorure d'argent, on n'obtient pas un chlorure d'argent et un fluorure, mais bien un précipité coloré formé de chlorure d'argent et d'oxyde d'or et de platine. L'eau s'est donc décomposée, cédant son hydrogène au fluor et son oxygène à l'or ou au platine. Le mélange ne change pas de nature quand on le fait digérer avec de l'acide fluorhydrique concentré. Mais si on traite le précipité de chlorure d'argent et de peroxyde d'or par les acides chlorhydrique, bromhydrique ou iodhydrique, il se forme un chlorure, bromure ou iodure d'or, et le chlorure d'argent est décoloré.

M. Louyet a étudié et analysé le fluorure d'argent. Il a trouvé que ce sel contenait toujours de l'argent métallique après avoir été fondu; qu'il se décomposait complétement par l'action de la chaleur, donnant toujours des vapeurs acides. Traité par le charbon, il a donné de l'acide carbonique.

L'analyse a démontré que le fluorure d'argent fondu contenait constamment une certaine proportion d'eau qui ne pouvait être expulsée sans le décomposer. C'est cette eau qui se décompose sous l'influence du charbon, cédant son hydrogène au fluor et son oxygène au charbon. Quand on verse une solution concentrée de chlore dans une dissolution de fluorure d'argent maintenue en excès et placée dans un vase de platine, il se précipite du chlorure d'argent, mais aucun gaz n'est dégagé. Quand on plonge un papier de tournesol dans la liqueur, il ne rougit pas; au bout de quelques instants il est tout à fait blanchi. De cette expérience M. Louyet a conclu d'abord que le fluorure d'argent n'est pas un fluorhydrate d'oxyde d'argent, sans quoi l'acide fluorhydrique ayant été déplacé par le

chlore, devrait être libre dans la liqueur et rougir le tournesol. Si on objectait qu'il peut ne pas se dégager d'oxygène et se former alors soit des acides chloreux et hypochloreux, soit du peroxyde d'hydrogène; que ces corps blanchissent le tournesol et peuvent produire cet effet malgré la présence de l'acide fluorhydrique : M. Louyet répond que si, avant de précipiter la solution de fluorure d'argent par le chlore, on y ajoute un peu d'acide fluorhydrique et puis ensuite le chlore, le tournesol rougit d'abord et blanchit ensuite. De cette expérience il conclut en outre que le fluor devait être à l'état de combinaison avec le chlore dans la liqueur. Si l'on ajoute une solution de chlore à une solution de nitrate d'argent en excès, le tournesol plongé dans la liqueur rougit d'abord et blanchit ensuite.

De l'action du protochlorure de carbone sur le fluorure d'argent hydraté, M. Louyet a encore conclu que le fluor n'était pas à l'état d'acide fluorhydrique dans les fluorures. En effet, en faisant passer des vapeurs de protochlorure de carbone sur le fluorure d'argent fondu, on n'obtient que du chlorure d'argent et du fluorure de carbone, corps dont la découverte est due à M. G. Knox. Or, continue M. Louyet, il ne semble pas que le fluorure de carbone prendrait naissance si le fluorure était à l'état d'acide fluorhydrique dans le composé d'argent; car, d'après ce que nous savons sur l'affinité de l'hydrogène pour le fluor, nous ne pouvons admettre que cette affinité soit dépassée par celle du carbone.

En traitant le bioxyde de mercure par l'acide fluorhydrique en excès, on obtient une liqueur limpide qui, par l'évaporation, donne un sel jaunâtre sous forme de croûte cristalline. Ce sel paraît être un bifluorure de mercure hydraté; il dégage de l'acide fluorhydrique quand on le chauffe, et il se forme un composé qui, après avoir été fortement chauffé, contient de l'oxyde et du fluorure de mercure.

En faisant agir le soufre sur le fluorure d'argent, M. Louyet a trouvé que ce composé ne changeait pour ainsi dire pas de poids, et cependant qu'il acquérait de nouvelles propriétés. M. Louyet n'explique ce phénomène qu'en admettant qu'il y avait un dégagement de fluor, soit libre soit à l'état de fluorure de soufre; mais alors le fluor ou le fluorure de soufre n'attaquerait pas le verre, car, en recouvrant d'une lame de verre le vase de platine où se faisait l'expérience, cette lame ne subissait aucune action.

M. Louyet a terminé son travail par quelques recherches sur le véritable équivalent du fluor. M. Berzelius est jusqu'ici le seul chimiste qui se soit occupé de la détermination de cet équivalent. Il l'a conclu de quelques expériences qui remontent à 1824 et d'après la quantité de sulfate de chaux qui lui a été fournie par un poids déterminé de fluorure de calcium. Dans des séries de recherches faites à différentes époques, M. Berzelius a trouvé que 100 parties de spath fluor le plus pur donnaient 173,63 de sulfate de chaux. Mais, d'après l'analyse de plusieurs sels doubles contenant du fluor, il avait trouvé des quantités de fluor plus grandes que le calcul ne l'indiquait. En examinant le spath fluor qui avait servi à ses expériences et dont il possédait encore un échantillon, il y a trouvé des phosphates de chaux et de manganèse. Ayant refait ses analyses avec du fluorure artificiel, il a trouvé comme moyenne de ses expériences que 100 parties de fluorure donnaient 175,00 de sulfate de chaux. Il a conclu de là que l'équivalent du fluor était 233,801, mais depuis il a modifié ce nombre par suite de la correction que l'équivalent du soufre avait subie, et il l'a porté à 235,435. Les expériences de M. Louyet ont été faites en employant d'abord le spath fluor le plus pur, puis le fluorure de calcium préparé avec le carbonate de chaux limpide et l'acide fluorhydrique pur. Ces deux séries d'expériences se sont parfaitement accordées entre elles, et il a trouvé que 100 de fluorure naturel pur donnait exactement 173,5 de sulfate de chaux, et 100 de fluorure artificiel 173,4. Ces nombres représentent chacun la moyenne de trois expériences. Comme M. Berzelius paraît avoir opéré sur des quantités plus considérables que celles que M. Louyet a employées, celui-ci présume que l'absorption d'humidité par le sulfate de chaux obtenu a dû produire la différence que ces chiffres présentent avec les précédents. En recherchant le poids du fluor par le poids du sulfate de chaux obtenu, M. Louyet est arrivé au nombre 239,81. Ce chiffre contient 19,18 fois l'équivalent de l'hydrogène.

22. — Sur la nature de l'ozone; par M. Schoenbein (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 78). — **Production particulière du ferricyanide de potassium;** par le même (*ibid.*, t. LXVII, p. 83 et t. LXVII, p. 86). — **Sur l'ozone;** par M. Marchand (*ibid.*, t. LXVII, p. 143). — **De quelques effets chimiques du platine;** par M. Schoenbein (*ibid.*, t. LXVII, p. 233). — **Influence de l'électricité, du platine**

et de l'argent sur la lumière du phosphore dans l'air atmosphérique; par le même (*ibid.*, t. LXVIII, p. 37).

M. Schœnbein a ajouté de nouveaux faits à l'histoire de l'ozone telle qu'il l'a conçue. Il suit toujours la marche la plus capricieuse dans ses communications, et introduit des difficultés particulières dans l'étude de ce sujet, en livrant des parcelles de notes pleines de redites, et d'une coordination presque impossible. Nous tâcherons néanmoins de signaler les principaux faits dont on lui doit la découverte.

Les différentes communications dont nous avons indiqué la source contiennent : 1° De nouveaux détails sur la transformation du ferrocyanure jaune de potassium en ferricyanure rouge;

2° Un parallèle entre les effets de l'ozone et ceux du platine agissant comme corps catalytique;

3° Le rapport de l'ozone avec la phosphorescence du phosphore;

4° Enfin, une étude des effets de l'ozone, sur l'iode, le chlore, le brome, et l'acide hyponitrique.

Transformation du ferrocyanure jaune de potassium en ferricyanure rouge.

M. Schœnbein suspend un cristal de ferrocyanure jaune dans un ballon rempli d'une atmosphère fortement et incessamment ozonisée, par un bâton de phosphore à demi plongé dans l'eau.

Après douze heures, la transformation est déjà assez avancée pour qu'on puisse enlever une couche sensible de cyanure rouge. Un cristal d'un pouce cube était, au bout de trente-six heures, revêtu d'une croûte ayant une ligne d'épaisseur. Pendant cette transformation, le cristal s'humecte, et présente une réaction fortement alcaline. Ce même phénomène d'alcalinité s'observe aussi lorsqu'on agit avec une solution de cyanure jaune. M. Schœnbein en fait la remarque, et se demande si on peut l'attribuer à une oxydation directe du potassium. Il est probable qu'il se forme là de petites quantités d'ammoniaque.

Parallèle entre les effets de l'ozone avec ceux du platine agissant comme corps catalytique.

L'auteur passe minutieusement en revue plusieurs circonstances dans lesquelles l'éponge ou le noir de platine, après avoir condensé l'oxygène atmosphérique, en dirigent l'action sur plusieurs corps oxy-

dables; il arrive à établir une série de rapprochements qu'il résume ainsi :

Ozone et platine divisé ayant condensé l'oxygène,

Possèdent une puissance électromotrice négative;
Détruisent les couleurs végétales ;
Bleuissent la résine de gaïac;
Décomposent l'iodure de potassium ;
Transforment le ferrocyanure jaune en ferricyanure rouge ;
Transforment l'acide sulfureux en acide sulfurique ;
Oxydent les acides acétique et formique ;
Oxydent de la même façon l'alcool et l'éther.

M. Schœnbein a constaté encore que le contact du platine rend le phosphore lumineux à une température de 5 degrés. On pose le noir de platine dans un verre de montre; on le touche aussi légèrement que possible avec un morceau de phosphore sec; et aussitôt, au point de contact, la phosphorescence se développe. L'argent divisé, réduit de l'acétate, agit de même.

Rapport de l'ozone avec la phosphorescence du phosphore.

Toutes les fois que le phosphore devient lumineux, on peut constater en même temps la production de l'ozone. Comme la phosphorescence elle-même ne se produit jamais sans l'intervention de l'oxygène, M. Schœnbein voit avec raison une nouvelle relation entre l'ozone et l'oxygène. Tels sont d'ailleurs les faits curieux que signale M. Schœnbein : le phosphore luit à la faveur de l'ozone, à une température très-basse, 2 degrés, où il cesse habituellement d'être phosphorescent. Peu importe d'ailleurs que l'origine de l'ozone soit chimique ou électrique. Dans ce dernier cas, M. Schœnbein cite des circonstances où la phosphorescence prend une intensité remarquable. En faisant passer autour d'un bâton de phosphore pur et de 1 pouce de long, une spirale de cuivre de 2 pieds de long, de façon que l'une des extrémités pointues de la spirale dépasse le phosphore de 1 ligne environ; l'autre extrémité se rattachant au fil conducteur d'une machine électrique, on aperçoit dans l'obscurité, au moment où la machine électrique est mise en jeu, un cône phosphorescent qui peut avoir plusieurs pieds de long.

Il en résulte que les effets de l'ozone paraissent se confondre avec ceux des oxydants énergiques tels que, peroxyde de manganèse, de

plomb, d'argent, etc. ; mais encore que toutes les oxydations lentes, produites par les corps de *contact*, sont analogues avec les oxydations habituelles de l'ozone ; ces rapprochements conduisent de nouveau M. Schœnbein à se demander si l'ozone est bien un peroxyde d'hydrogène. Il ne se dissimule pas l'objection que l'on peut tirer de l'expérience de MM. de La Rive et de Marignac, mais il ne pense pas que dans les circonstances où ils se sont placés on puisse affirmer que l'oxygène était parfaitement sec. Il fait remarquer aussi qu'il serait sans exemple que, sous la seule influence de l'électricité, un gaz pût affecter des états allotropiques différents ; car l'oxygène libre et l'ozone diffèrent autant que possible.

Étude des effets de l'ozone sur l'iode, le chlore, le brome et l'acide hyponitrique.

Si l'on place dans un ballon plein d'air atmosphérique un morceau de phosphore bien net d'un pouce de long environ, et si on le couvre à moitié d'eau tiède, à une température de 15 à 20 degrés, en quelques heures, le ballon sera déjà si fortement ozonisé, que la colle d'iodure de potassium deviendra à l'instant d'un bleu noir ; le papier d'indigo pâlira en quelques minutes. Ce degré d'ozonisation atteint, on éloigne du ballon le phosphore et l'acide, et on secoue l'air ozonisé avec de l'eau distillée afin de faire disparaître les dernières traces d'acide. Alors on suspend dans le ballon une bande de papier non collé, teint préalablement d'iode et non encore entièrement sec. En quelques minutes, le papier ioduré se décolore.

Retirant du ballon ce papier aussitôt qu'il a blanchi, il a une odeur pénétrante analogue à celle du chlorure d'iode ; mais il la perd promptement au grand air. En suspendant plusieurs bandes ainsi blanchies dans un ballon fermé, elles s'imprègnent de la même odeur.

Ce papier ainsi préparé, malgré toute son odeur, n'a pas de saveur acide, et ne rougit pas, mais blanchit le papier de tournesol humide.

Tant qu'il est doué de cette odeur, il communique instantanément, à la colle d'amidon ioduré, une couleur noire bleue ; et cette colle bleuit de même dans le ballon où fut suspendu le papier.

De même encore, ce papier devient soudainement brun dès qu'il est mis en contact avec les substances suivantes :

Phosphore ;

Quelques métaux : cadmium, fer, cuivre, étain ;

Acide sulfureux, hydrogène sulfuré, et acide hydriodique;

Iodure de potassium, et ferrocyanure de potassium;

Hydrates d'oxyde de plomb et d'étain, lesquels passent au degré supérieur d'oxydation;

Quelques sulfures métalliques; le sulfure de plomb par exemple qui se transforme en sulfate de plomb.

L'ozone électrique agit de même que l'ozone chimique sur le papier ioduré. Il est aussi digne d'attention que ce même papier blanchit assez vite devant une pointe métallique déchargeant de l'électricité.

Il est évident que, dans les circonstances très-précises que nous venons d'indiquer, M. Schœnbein est parvenu à oxyder directement l'iode. Son papier d'iode, blanchi dans l'atmosphère ozonisée, est imprégné d'une combinaison oxygénée de l'iode qui donne lieu à toutes les réactions précédemment indiquées, et que M. Schœnbein croit néanmoins distincte de l'acide iodique.

Quoi qu'il en soit de cette dernière assertion, les effets oxydants de l'ozone ne paraissent pas bornés à l'iode; et il est difficile, en lisant le travail de M. Schœnbein, de ne pas croire qu'il est parvenu aussi à oxyder le brome et le chlore ou tout au moins à accélérer l'oxydation de ces deux éléments.

23. — Poids spécifique de la silice; par M. Schaffgotsch (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 147).

M. Schaffgotsch a publié un travail sur la densité comparative du quartz, de la silice chimiquement pure et de diverses opales. Ainsi qu'on devait s'y attendre, ces essais ont confirmé en général que la silice pure et l'opale calcinées sont plus légères que le quartz (la silice de $\frac{1}{6}$ environ), mais ils ont, en outre, confirmé un fait assez particulier; savoir que l'opale qui, après élimination totale de son eau, est beaucoup plus légère que la silice, redevient aussi pesante que cette silice, si on continue la calcination. Cette augmentation de densité par suite de la calcination, est analogue au phénomène observé par M. H. Rose dans l'acide titanique; cependant la différence n'est pas si grande que dans la silice où elle s'élève quelquefois à 50 pour 100.

Dans sa comparaison, M. Schaffgotsch a pris comme point de départ un cristal de roche de Jerischau en Silésie; ce quartz est limpide, seulement çà et là taché de jaune à la surface, et ne perdit après une calcination de trois quarts d'heure que 0,7 pour 1000. Il

compare aussi les deux silices à un grès (*Quadersandstein*) de la Suisse saxonne, jaune gris clair, dans lequel par l'acide muriatique on ne peut reconnaître la présence du carbonate de chaux. Le déficit par calcination s'éleva à 2,6 pour 1000.

La silice pure fut préparée avec du natrolithe du Bockstein, ou de l'analcime du Seisser Alp, ou du silicate de soude, et toujours en la séparant au moyen de l'acide hydrochlorique. Le silicate de soude fut préparé en fondant une partie de poudre d'opale calcinée ou de quartz, avec trois parties de carbonate de soude.

Quant aux opales, ce sont le silex nectique de Saint-Ouen, près Paris, la geyserite ou stalactite siliceuse du Geyser, l'opale de Kacholong des îles Féroë, l'hyalite de Zimapan au Mexique et de Waltsch en Bohême.

Voici le tableau des résultats : les degrés de température sont ceux de Réaumur. Les densités sont ramenées comparativement à celle du quartz : 2,653 = 100.

1° *Quartz et grès.*

I.	Deux cristaux de quartz.....	2,652 ..	100,0 ..	15
II.	Fragments de cristal.....	2,661 ..	100,3 ..	14,5
III.	Autres fragments calcinés.....	2,647 ..	99,8 ..	14
IV.	Quartz pulvérisé et calciné.....	2,655 ..	100,1 ..	11
V.	Id. Id.	2,649 ..	99,8 ..	11
	Moyenne des cinq essais.....	2,653 ..	100,0 ..	13
VI.	Quadersandstein pulvérisé et calciné.....	2,653 ..	100,0 ..	13

2° *Silice chimique.*

VII.	Silice chimique de natrolithe.....	2,22 ..	83,6 ..	13
VIII.	Silice chimique d'analcime.....	2,21 ..	83,2 ..	12,5
IX.	Id. autre pesée.....	2,21 ..	83,3 ..	12

La même calcinée vigoureusement pendant neuf quarts d'heure dans le fourneau à vent.

X.	Silice d'analcime.....	2,19 ..	82,6 ..	12,5
XI.	Id. autre pesée.....	2,19 ..	82,7 ..	12
XII.	Id. de quartz.....	2,19 ..	82,5 ..	15
XIII.	Autre silice de quartz.....	2,23 ..	84,2 ..	11
XIV.	Id. de Kacholong.....	2,19 ..	82,5 ..	11
XV.	Id. d'hyalite de Waltsch.....	2,21 ..	83,1 ..	12,5
	Moyenne des neuf essais.....	2,20 ..	83,1 ..	12,5

3° *Opales.*

XVI.	Silex nectique pulvérisé, calciné.	2,30	86,6	13,5
XVII.	Id. autre préparation..	2,28	85,8	12
XVIII.	Id. purifié par l'acide muriatique et faiblement calciné.	1,97	74,2	14,5
XIX.	Id. calciné durant 4 heures.	1,98	74,6	14,5
XX.	Geyserite pulvérisée fortement calcinée.....	1,99	74,9	12,5
XXI.	Id. calcinée cinq quarts d'heure de plus.....	2,02	76,1	12,5
XXII.	Id. encore 3 heures.....	2,11	79,4	12,5
XXIII.	Id. encore 1 heure dans le fourneau à vent.....	2,22	83,8	12,5
XXIV.	Kacholong, morceaux non calcin.	1,97	74,2	14
XXV.	Id. Id. calcinés..	1,82	68,5	14
XXVI.	Id. pulvérisé, calciné..	1,82	68,8	12
XXVII.	Id. Id. Id.	1,84	69,2	14
XXVIII.	Id. Id. Id.	1,81	68,4	11,5
XXIX.	Hyalite de Zimapan non calcinée, morceaux.....	2,18	82,1	10
XXX.	Id. morceaux calcinés 2 heures, arrosés d'eau et laissés 12 heures dans le vide.....	1,95	73,3	12
XXXI.	Id. pulvérisée, calcinée...	2,04	77,0	12
XXXII.	Id. encore 1 heure dans le fourneau à vent.....	2,20	82,8	13,5
XXXIII.	Id. de Waltsch, morceaux non calcinés.....	2,16	81,4	14
XXXIV.	Id. autres morceaux..	2,15	81,2	12
XXXV.	Id. calcinée....	1,39	52,4	14,5
XXXVI.	Id. pulvérisée..	1,39	52,5	14,5

Dans ces derniers essais, l'air ne fut pas éliminé à l'aide de la machine pneumatique, mais par une agitation longtemps prolongée.

XXXVII.	Hyalite de Waltsch, morceaux calcinés, arrosés d'eau et mis 12 h. dans le vide...	1,34	50,4	11

XXXVIII.	Hyalite de Waltsch pulvérisée, calcinée, 1 heure.....	1,44 ..	54,3 ..	11
XXXIX.	Hyalite de Waltsch, calcinée de nouveau.....	1,50 ..	56,7 ..	11
XL.	Hyalite de Waltsch, autre portion, pulvérisée, calcinée.	1,80 ..	68,0 ..	11
XLI.	La même calcinée fortement neuf quarts d'heure dans le fourneau à vent sans diminution de poids absolu...	2;01 ..	75,9 ..	12,5

24. — Démonstration expérimentale de l'oxygène des acides silicique et borique; par M. Louyet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 962).

M. Louyet a découvert une réaction fort curieuse entre le fluorure d'argent et les acides silicique et borique : le mélange de la silice et du fluorure d'argent donne lieu à une décomposition par double échange, d'où résulte un dégagement d'oxygène et de gaz fluosilicique en même temps que l'argent se sépare.

$$SiO^3 + AgFl = SiFl + O^3 + Ag.$$

Pour faire l'expérience M. Louyet prépare d'abord du fluorure d'argent, en saturant de l'acide fluorhydrique liquide par de l'oxyde d'argent pur, évaporant la liqueur dans une capsule d'argent et fondant le produit obtenu dans un creuset d'argent muni de son couvercle. Le fluorure d'argent fond au-dessous du rouge; dans cet état, il est coulé sur une plaque en spath fluor, concassé rapidement et renfermé dans un vase de platine ou d'argent soigneusement bouché. Pour dégager l'oxygène de l'acide silicique, on prend d'abord un bout de tube long de 8 à 10 centimètres et de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 centimètres de diamètre, on le ferme à la lampe par une des extrémités, et on y verse d'abord un peu de sable blanc, sec, puis quelques morceaux de fluorure d'argent; on remplit ensuite presque entièrement le tube avec du sable sec, on y adapte un bouchon muni d'un tube recourbé qui va se rendre dans la cuve à mercure. Le tube est ensuite chauffé avec précaution; les gaz se dégagent promptement. Quand on juge que l'air du tube est entièrement expulsé, on engage son extrémité sous une cloche étroite pleine de mercure. Quand la cloche est remplie de gaz, si l'on y fait passer un morceau de phosphore, que l'on fond ensuite

au chalumeau (en maintenant le phosphore au milieu du mercure pour ne pas briser la cloche), la moitié environ du gaz recueilli est absorbée. Si ensuite on fait passer dans la cloche un fragment de potasse caustique et un peu d'eau, presque tout le gaz restant disparaît.

Pour obtenir l'oxygène de l'acide borique, il ne faut pas chauffer un simple mélange de fluorure d'argent fondu et d'acide borique anhydre pulvérisé; en s'y prenant de cette manière, il ne se dégage aucun gaz, l'acide borique fond et perce le tube. L'auteur mélange l'acide borique avec un excès de spath fluor en poudre et le verse sur du fluorure d'argent placé dans un tube au fond duquel se trouve un peu de spath fluor en poudre. On a soin de disposer le fluorure d'argent de manière à ce qu'il ne soit pas en contact avec la paroi du tube; on obtient ainsi un mélange de gaz fluoborique et d'oxygène.

25. — Notice sur la production de l'acide boracique en Toscane; par M. de Larderel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 345).

Cette notice intéressante renferme des détails étendus sur la découverte de l'acide borique de Toscane et sur son mode d'extraction; mais son caractère purement technologique s'oppose à ce que nous la reproduisions, et il serait difficile d'en donner par l'analyse une idée exacte. Nous signalons ce travail comme un document indispensable à consulter pour l'étude géologique de la formation de l'acide borique et non moins indispensable pour la connaissance pratique de son exploitation.

26. — Nouveau composé de brome et de bore, ou acide bromoborique; par M. Poggiale (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 124).

On fait arriver des vapeurs de brome sur un mélange d'acide borique vitrifié et de charbon chauffé au rouge. Ce mélange est disposé dans un tube de porcelaine, et le gaz bromoborique se dégageant est recueilli sur le mercure qui absorbe le brome en excès.

C'est, on le voit, l'opération même de MM. Œrstedt et Dumas, dans laquelle le brome remplace le chlore.

Le gaz bromoborique est incolore, fumant, indécomposable par la chaleur.

Peut-il se liquéfier par la chaleur et la pression? l'auteur n'en dit rien et ne paraît en définitive avoir obtenu qu'un mélange de gaz

bromoborique et d'oxyde de carbone. L'eau sépare le premier de ces gaz en l'absorbant, mais en même temps elle le décompose en acides borique et hydrobromique. La composition serait ainsi représentée par $BoBr^3$.

Si l'on mêle un volume d'acide bromoborique avec un volume et demi de gaz ammoniac, il y a combinaison, avec formation d'un sel blanc, pulvérulent, volatil et d'une saveur piquante.

27. — Considérations générales sur les constitutions salines; par M. E. Millon (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 333).

Les considérations que M. Millon a présentées au sujet des combinaisons salines du mercure, s'appliquent à tous les sels basiques et rappellent en outre plusieurs principes qui comprennent l'ensemble même des constitutions salines. C'est pour cette raison qu'elles ont été détachées des recherches spéciales sur le mercure, auxquelles elles faisaient suite, et placées à côté des généralités sur les métaux et les sels.

Nous les reproduisons textuellement :

« Dans la revue des sels mercuriels, je me suis contenté de faire connaître leur composition; et quand il s'est agi des combinaisons ammoniacales, à peine ai-je indiqué leurs relations immédiates.

« Il est facile néanmoins de classer les sels de bioxyde de mercure;

« Leur formule est en corrélation simple avec la formule des combinaisons ammoniacales qui en proviennent;

« Ces deux catégories ne réclament pas un arrangement exceptionnel au milieu des combinaisons salines, mais elles s'unissent au système général des bases minérales par l'application de principes nouveaux, que je me suis efforcé déjà plusieurs fois de faire prévaloir.

« Enfin, il est peut-être convenable de représenter dans la nomenclature, maintenant qu'elles sont démontrées par l'expérience et qu'elles se multiplient chaque jour, les compositions élémentaires si complexes, si variées et souvent si rapprochées que présentent les sels basiques.

« Tel est le sentiment que j'ai puisé dans l'étude des faits précédents, et que j'ai l'espoir de faire partager en mettant sous les yeux les faits eux-mêmes réduits à leurs formules qui suffisent en ce moment pour les discuter.

« Je placerai d'abord, à la suite l'un de l'autre, les groupements simples qui concourent par leur union à former le groupement salin. Cette première disposition ne doit entraîner aucune idée systématique; elle n'a d'autre objet que de comparer plus clairement entre elles les formules qui s'appuient sur un même acide.

Acide nitrique et oxyde mercurique.

$$AzO^5 + HgO + 2HO$$
$$AzO^5 + HgO + \frac{HO}{2}.$$
$$AzO^5 + 2HgO + HO$$
$$AzO^5 + 3HgO + HO$$
$$AzO^5 + 3HgO$$

Acide sulfurique et oxyde mercurique.

$$SO^3 + HgO$$
$$SO^3 + 3HgO.$$

Acide chromique et oxyde mercurique.

$$CrO^3 + 3HgO$$
$$CrO^3 + 4HgO.$$

Acide iodique et oxyde mercurique.

$$IO^5 + HgO.$$

Acide carbonique et oxyde mercurique.

$$CO^2 + 3HgO$$
$$CO^2 + 4HgO$$

Acide oxalique et oxyde mercurique.

$$C^2O^3 + HgO + \frac{HO}{2}.$$

Acide acétique et oxyde mercurique.

$$C^4H^3O^3 + HgO + \frac{HO}{2}.$$

Bichlorure de mercure (acide chlormercurique) *et oxyde mercurique.*

$$HgCl + 2HgO$$
$$HgCl + 3HgO$$
$$HgCl + 4HgO$$

« J'applique à ces combinaisons les règles que j'ai développées au sujet des sels de magnésie, et j'y distingue quatre groupes qui renferment : le premier, des sels à oxyde monoatomique

$$SO^3, HgO, — IO^5 HgO ;$$

le second, des sels à oxyde biatomique

$$AzO^5, HO, (HgO)^2 — HgCl, (HgO)^2$$

le troisième, des sels à oxyde triatomique

$$SO^3, (HgO)^3 — CrO^3, (HgO)^3 ;$$

enfin, le quatrième, des sels à oxyde quadriatomique

$$CO^2, (HgO)^4 — CrO^3, + (HgO)^4.$$

« En vertu de cette disposition, la plupart des sels que je viens de citer :

$$SO^3, (HgO)^3 — CO^2, (HgO)^4$$

aussi bien que

$$SO^3, HgO$$

figurent parmi les sels neutres. Deux, trois ou quatre molécules de bioxyde de mercure y sont combinées, intimement groupées, de manière à ne posséder jamais, malgré cette agrégation multiple, que la valeur d'un seul équivalent. On aura en réalité quatre quantités chimiques égales dans les quatre groupements basiques qui composent les sels mercuriques :

Oxyde monomercurique	$HgO = \overline{M}O$	type d'oxyde monoatomique
Oxyde bimercurique...	$(HgO)^2 = \overline{M}O$	Id.
Oxyde trimercurique. .	$(HgO)^3 = \overline{M}O$	Id.
Oxyde quadrimercuriq.	$(HgO)^4 = MO$	Id.

« C'est à peu près ainsi qu'en chimie organique des carbures d'hydrogène qui sont multiples l'un de l'autre, ou qui renferment des sommes de carbone et d'hydrogène fort inégales, entrent cependant en relation avec une quantité constante de chlore, d'acide hydrochlorique ou d'acide sulfurique.

« On pourrait varier encore la définition en disant que les molécules d'un oxyde métallique se groupent 2 à 2, 3 à 3, 4 à 4, 6 à 6, etc., sans que la capacité de saturation cesse de s'exprimer par l'unité.

« La tendance des oxydes polyatomiques à former des sels acides sert à interpréter les formules dans lesquelles on remarque la présence d'un demi-équivalent d'eau. Que l'on double la somme des équivalents contenus dans

$$AzO^5, HgO, \frac{HO}{2} — C^2O^3, HgO, \frac{HO}{2} — C^4H^3O^3, HgO, \frac{HO}{2}$$

et l'on aura les équations suivantes :

$$AzO^5, (HgO)^2, AzO^5, HO = 2\left(AzO^5, HgO, \frac{HO}{2}\right).$$

$$C^2O^3, (HgO)^2\ C^2O^3, HO = 2\left(C^2O^3, HgO, \frac{HO}{2}\right).$$

$$C^4H^3O^3, (HgO)^2, C^4H^3O^3, HO = 2\left(C^4H^3O^3, HgO, \frac{HO}{2}\right).$$

« Ces trois sels compteront comme sels biatomiques acides, et cette constitution aura l'avantage de s'accorder avec leur mode de production, puisqu'ils ne prennent naissance qu'en présence d'un excès d'acide; elle s'accordera en outre avec l'action de l'eau qui décompose les nitrates et acétates acides, tandis qu'elle ne détruit pas les bioxalates.

« Quant aux dénominations qui doivent traduire ces différentes dispositions moléculaires, on les forme sans peine en se servant de règles à peu près consacrées en nomenclature. On emploie d'abord la désinence adjective que M. Berzelius a proposée depuis si longtemps pour distinguer les oxydes d'un même métal et les sels qui les contiennent : oxyde mercureux, pour désigner le protoxyde de mercure; sulfate et nitrate mercureux, pour ses combinaisons avec les

acides sulfurique et nitrique; oxyde mercurique et sulfate mercurique pour le bioxyde et son sulfate. Mais, en même temps, on fait précéder la dénomination adjective des particules *bi, tri, quadri,* et qui indiquent l'état polyatomique de la base.

« Pour qu'on juge de l'application de cette nomenclature, je vais dresser une liste des quatre groupes que je reconnais dans les sels mercuriques et dénommer ceux-ci.

PREMIER GROUPE. — *Oxyde monoatomique.*

Sulfate mercurique.....	SO^3, HgO
Iodate mercurique.....	IO^5, HgO.

DEUXIÈME GROUPE. — *Oxyde biatomique.*

Nitrate bimercurique.....	AzO^5, HO; $(HgO)^2$
Nitrate bimercurique, acide quadrihydraté.....	AzO^5, $(HgO)^2$; AzO^5, 4HO
Nitrate bimercurique acide monohydraté.....	AzO^5, $(HgO)^2$; AzO^5, HO
Acétate bimercurique acide.....	$C^4H^3O^3$, $(HgO)^2$; $C^4H^3O^3$, HO
Oxalate bimercurique acide, ou bioxalate bimercurique.....	C^2O^3, $(HgO)^2$; C^2O^3, HO
Chlormercurate bimercurique.....	HgCl, $(HgO)^2$.

TROISIÈME GROUPE. — *Oxyde triatomique.*

Sulfate trimercurique.....	SO^3, $(HgO)^3$
Chromate trimercurique.....	CrO^3, $(HgO)^3$
Carbonate trimercurique.....	CO^2, $(HgO)^3$
Nitrate trimercurique, hydraté....	AzO^5, HO ; $(HgO)^3$
Id. anhydre....	AzO^5, $(HgO)^3$
Chlormercurate trimercurique.....	HgCl, $(HgO)^3$.

QUATRIÈME GROUPE. — *Oxyde quadriatomique.*

Chromate quadrimercurique.....	CrO^3, $(HgO)^4$
Carbonate Id.	CO^2, $(HgO)^4$
Chlormercurate Id.	HgCl, $(HgO)^4$.

« L'étude des réactions qui appartiennent à chaque groupe montre que tous les termes d'une série équiatomique pouvaient se

lier par des réactions aussi certaines, aussi suivies que celles qui caractérisent une série de protosels ou de bisels d'un même métal.

« En formulant les nitrates, j'ai constamment rapporté à l'acide l'eau d'hydratation. J'ai eu deux raisons pour cela : la première, c'est que l'oxyde mercurique est invariablement anhydre ; la seconde, c'est que l'acide nitrique est toujours hydraté, et particulièrement fixé à un équivalent d'eau qu'il tend à introduire dans quelques groupements.

« Dans le nitrate acide monohydraté ou quadrihydraté, j'ai attribué toute l'eau au second équivalent d'acide :

$$AzO^5, (HgO)^2 ; AzO^5, 4HO$$

et

$$AzO^5, (HgO) ; AzO^5, HO.$$

« C'est qu'en effet, après avoir reconnu dans l'étude des constitutions hydriques que l'union de deux groupements tendait à diminuer le nombre de leurs molécules primitives, j'ai cru constater encore, dans les combinaisons successives, que la diminution portait principalement sur le groupement le plus complexe.

« Ces deux faits généraux se mettent en pleine évidence dans la formation des oxalates de potasse.

« L'acide oxalique dissous est uni, pour le moins, à trois équivalents d'eau ; la potasse dissoute est également polyhydrique. L'oxalate neutre se forme, et ne contient plus qu'un seul équivalent d'eau

$$C^2O^3, HO ; KO \text{ (1)}.$$

L'élimination d'eau est de suite énorme de part et d'autre, les deux groupements primitifs ont perdu une partie de leurs molécules constitutives.

« Que le bioxalate se produise, et le second équivalent d'acide oxalique C^2O^3, 3HO, s'ajoutera en entier au groupement déjà composé, à l'oxalate neutre, C^2O^3, HO ; KO, tandis que celui-ci

(1) Je reporte l'équivalent d'eau restant sur l'acide oxalique qui, en toute occasion, ne le cède que très-difficilement, tandis que la potasse se déshydrate presque toujours en entier, du moment où elle s'incorpore aux groupements salins.

abandonnera dans la combinaison l'équivalent d'eau qu'il avait retenu; on aura ainsi le bioxalate.

$$C^2O^3, KO ; C^2O^3, 3HO.$$

« Maintenant, qu'on passe au quadroxalate, et le même mécanisme de composition se répétera : addition intégrale de deux molécules d'acide oxalique, C^2O^3, 3HO, et élimination partielle de l'eau contenue dans le bioxalate : de là, la formule

$$C^2O^3, KO ; C^2O^3, HO + 2(C^2O^3, 3HO).$$

« Les règles de nomenclature et d'arrangement symbolique que je propose pour les sels mercuriels me semblent si bien assises que je n'hésite pas à les répéter en formulant une proposition essentielle que je ferai suivre de quelques corollaires.

« *Plusieurs molécules d'un même oxyde métallique, tel que MgO—CuO—HgO—PbO se groupent* 2 *à* 2, 3 *à* 3, 4 *à* 4, *etc., dans les combinaisons salines, et leur somme traduite en valeur d'équivalent représente toujours l'unité.*

I. Ces équivalents multiples prennent le nom général d'équivalents polyatomiques; deux molécules réunies constituent les équivalents biatomiques; trois, les équivalents triatomiques; quatre, les équivalents quadriatomiques, etc.

II. Pour appliquer cette nomenclature aux oxydes métalliques en particulier, on donne à la racine du métal les désinences *eux* ou *ique*, unanimement adoptées pour exprimer les degrés d'oxydation des métalloïdes, et l'on fait précéder l'adjectif métallique des particules *bi*, *tri*, *quadri*, etc.

III. Un oxyde polyatomique forme tantôt un sel neutre, tantôt un sel acide; souvent l'un et l'autre.

IV. Dans les sels neutres, à base polyatomique, l'acide a pu entrer en combinaison, en conservant sa constitution hydrique.

V. Dans les sels acides, à base polyatomique, le second équivalent acide fait pénétrer d'ordinaire avec lui un de ses degrés d'hydratation.

« J'arrive aux combinaisons ammoniomercuriques.

« Leurs rapports avec les sels précédents ne se comprennent que par une connaissance exacte des règles qui président à la formation de plusieurs sels ammoniométalliques bien définis.

« M. J. Reiset a reconnu en suivant l'étude des combinaisons ammoniacales du protochlorure de platine, qu'on pouvait produire deux séries distinctes dans lesquelles AzH^3, ou $2AzH^3$ combinés à PtO, formaient deux groupements basiques. Dans cette combinaison intime de 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque avec 1 équivalent de protoxyde de platine, les groupements primitifs AzH^3 et PtO, perdaient leurs propriétés habituelles, donnaient naissance entre autres produits à un oxyde soluble, déliquescent, doué d'une véritable alcalinité, puis se rattachaient dans leur ensemble à deux séries salines, faciles à étendre et aussi nettes dans leurs formules que régulières dans leurs réactions.

« C'est ainsi qu'ont été composés les deux premiers groupes ammoniométalliques clairement définis et simplement interprétés.

« En transportant le même point de vue aux autres combinaisons ammoniométalliques, il est facile d'y reconstruire des groupes analogues.

« L'oxyde d'argent ammoniacal, par exemple, n'a pas été isolé; mais, en rapprochant les sels ammonioargentiques, on constate les combinaisons suivantes :

Sulfate. . .	SO^3, AgO, $2AzH^3$	(par voie humide)
Nitrate. . .	AzO^5, AgO, $2AzH^3$	
Séléniate .	SeO^3, AgO, $2AzH^3$	
Chromate.	CrO^3, AgO, $2AzH^3$	
Iodure. . .	AgI, $2AzH^3$.	
Sulfate. . .	SO^3, AgO, AzH^3	(par voie sèche)
Nitrate. . .	AzO^5, AgO, $3AzH^3$	(par voie sèche)
	AgCl, $3AzH^3$	

« Ainsi les sels d'argent se placent à côté des protosels de platine; se combinent comme eux à 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque, et de plus forment un troisième groupe où la combinaison se fait avec 3 équivalents d'ammoniaque.

« Il serait facile de disposer des tableaux analogues et plus étendus avec les sels de cuivre et de zinc : M. R. Kane a fourni pour cela des matériaux précieux qui serviront toujours à dresser l'inventaire des combinaisons ammoniacales. Mais le mode d'union simple que je signale au sujet de l'argent, du cuivre, du zinc, se constate égale-

ment avec le cadmium, le nickel, le cobalt, le manganèse, le cuivre (protoxydé) et le palladium (1). Toutes leurs combinaisons ammoniacales se forment par l'addition de 1, 2 ou 3 équivalents d'ammoniaque. De sorte qu'on peut énoncer très-simplement la loi qui préside à l'association de l'ammoniaque et des oxydes métalliques ou de leurs sels, en disant que : 1 *équivalent d'oxyde ou de sel se combine intimement à* 1, 2 *ou* 3 *équivalents d'ammoniaque.*

« Il convient d'ajouter que tantôt l'oxyde ammoniométallique se séparera facilement, offrira de la stabilité dans l'association de ses éléments et réagira avec l'énergie des alcalis, ainsi qu'on l'observe dans la base découverte par M. J. Reiset; que tantôt il sera mobile, instable, soumis à des conditions d'existence tout à fait exceptionnelles, comme l'ont remarqué MM. Malaguti et Sarzeau, dans la production de l'oxyde ammoniocuprique; que tantôt, enfin, suivant la remarque des mêmes chimistes sur l'oxyde ammoniozincique, la base ne pourra s'isoler de sa dissolution ammoniacale. Mais dans toute disposition, les sels ammoniométalliques présenteront des caractères nouveaux, tranchés, distincts de ceux qui appartiennent aux

(1) La même règle est certainement applicable aux combinaisons de M. Gros, qui furent trouvées des premières. Tous les composés que ce chimiste a décrits, supposent l'existence d'une série qui reposerait sur les bisels de platine, comme les séries de M. J. Reiset reposent sur les protosels. On observe toutefois dans les sels de M. Gros quelques particularités : chaque sel régulièrement constitué contient 2 équivalents d'acide pour 1 équivalent de la base non isolée jusqu'ici

$$PtO^2, 2AzH^3,$$

et se trouve en outre uni au chlorure de la base hypothétique

$$PtCl^2, 2AzH^3.$$

Ainsi le nitrate a pour formule

$$(2AzO^5, PtO^2, 2AzH^3) + (PtCl^2, 2AzH^3).$$

On trouverait sans doute quelque relation importante entre cette disposition tout exceptionnelle et la composition des sels platiniques encore si mal connus. Il ne serait pas impossible qu'il y eût un groupement basique composé de

$$PtO^2, PtCl^2$$

et susceptible de se combiner intégralement aux acides,

sels anhydres ou hydratés. Les alcalis et leurs carbonates ne précipiteront souvent plus la dissolution de ces métaux qui appartiennent pourtant tous aux sections inférieures. Le fer ne déplacera plus le cuivre ni l'argent; le cyanoferrure de potassium fera apparaître des précipités inattendus, et dans toutes les réactions de double échange, l'acide du sel ammoniométallique suivra ses règles accoutumées, tandis que le groupement antagoniste, oxyde et ammoniaque, conservera son association intime et marchera dans son ensemble, au gré de ses affinités propres.

« Il est inutile de rappeler qu'on observe au plus haut degré dans le groupement ammoniomercurique, que j'ai particulièrement étudié, les caractères essentiels des séries ammoniométalliques. Jusqu'à quel point maintenant leur applique-t-on aussi la loi de composition que j'ai formulée ?

« Si les bases polyatomiques ont une existence réelle, si ce n'est point une hypothèse vaine d'admettre que deux, trois, quatre ou six molécules d'un même oxyde peuvent représenter la même quantité chimique qu'une seule molécule du même oxyde, on pressent que ce groupement multiple mis en présence de l'ammoniaque va prouver son agrégation intime. S'il ne possède, en effet, que la valeur des groupements simples, tels que PtO—AgO—ZnO—CuO, il devra comme eux s'unir à 1, 2 ou 3 équivalents d'ammoniaque, et malgré ce nouvel entassement moléculaire, sa capacité de saturation ne changera pas davantage. C'est précisément ce qui s'observe dans les combinaisons ammoniomercuriques. L'ammoniaque vient encore s'*ajouter* à 2, 3 et 4 équivalents de bioxyde, et la valeur chimique demeure invariable.

« Seulement, l'équivalent qui est composé du côté du mercure, est toujours simple du côté de l'ammoniaque; c'est la disposition la moins compliquée qui se réalise, et les sels monomercurique, bimercurique, trimercurique et quadrimercurique, ne s'associent jamais qu'un seul équivalent d'ammoniaque.

« Avant de reproduire les composés ammoniomercuriques dans un nouveau cadre, qui montrera avec quelle exactitude parfaite ils rentrent tous dans la loi de composition générale, je voudrais résoudre une autre difficulté; leur assigner des noms régulièrement formés.

« Si honorable que soit pour leurs auteurs la découverte des séries ammoniométalliques, aucun chimiste ne prétend, sans

doute, inaugurer, à leur occasion, une nomenclature patronymique (1).

« Mais on trouve ici un embarras particulier. Depuis quelques années, on a attaché beaucoup d'importance à certaines circonstances qui accompagnent la combinaison de l'ammoniaque. Les 3 équivalents d'hydrogène que contient AzH^3 peuvent être mis tous trois en dehors du composé ammoniacal par le fait de leur union avec même nombre d'équivalents d'oxygène, de chlore ou de brome que leur présente le groupement antagoniste. Lorsque tout l'hydrogène est éliminé, l'azote restant se classe au même titre que le chlore et le soufre et compose un azoture ; mais lorsque l'élimination ne porte que sur 1 ou 2 équivalents d'hydrogène, de manière à laisser pour reste AzH^2 ou AzH, on applique au produit de la réaction des dénominations qui reposent sur une supposition gratuite jusqu'ici. On admet que AzH^2 équivaut à O—Cl—I— on lui donne le nom d'*amide* et il forme des amidures analogues aux oxydes, aux chlorures, etc. On admet, en outre, que AzH est l'équivalent de O^2—Cl^2—I^2 et on l'appelle *imide*, il forme même des imidures. Ces noms introduits au moment où les radicaux organiques étaient en grande faveur, feraient croire que AzH^2 et AzH sont des principes chimiques distincts qui s'isolent, dont on observe l'affinité directe ou de double échange, ou qui, tout au moins, se déplacent par des radicaux plus énergiques, par l'oxygène, le chlore; mais en réalité on ne connaît rien de semblable. Quand on parvient à reconstruire AzH^2 ou AzH dans un groupement complexe, ces deux termes signifient que l'ammoniaque s'y est combinée intimement, qu'elle a fait disparaître 1 ou 2 équivalents de chlore ou d'oxygène, et que l'ammoniaque reparaîtra si l'on s'adresse à des réactifs appropriés. Chaque élimination d'hydrogène indique un rapprochement plus complet entre les deux groupements opposés qui s'unissent et se pénètrent de plus en plus. C'est ce côté tout expérimental que je voudrais faire passer dans la nomenclature en remplacement des *amides* et *imides*. Je suis loin d'y attacher une grande importance; mais, comme ce mode d'union se rencontre dans les composés ammoniomercuriques, j'ai tâché de l'exprimer.

« J'ai mis à profit le grand nombre de syllabes que contient le mot

(1) Ce sont les désignations de sels de Gros, base de Reiset, que j'entends repousser ainsi que toutes celles qui leur ressembleraient.

ammoniaque; par le retranchement successif de ses dernières syllabes, j'ai indiqué l'élimination successive de l'hydrogène et de l'élément antagoniste. Mais, pour commencer par les cas les plus simples et les plus fréquents, je dirai d'abord que je fais précéder l'adjectif métallique *platinique*, *zincique*, *cupreux* ou *cuprique* de la racine entière *ammonio* lorsque tous les éléments de l'ammoniaque restent unis à ceux de l'oxyde ou du sel.

« Voici des exemples :

Sulfate ammoniozincique..... SO^3; ZnO, AzH^3
Sulfate ammoniocuprique..... SO^3; CuO, AzH^3
Oxyde ammonioplatineux..... PtO, AzH^3
Iodure ammonioplatineux..... PtI, AzH^3.

« Si l'équivalent d'ammoniaque se double ou se triple, on placera les particules *bi* et *tri* avant *ammonio* :

Sulfate biammonioplatineux..... SO^3; PtO, $2AzH^3$
Hydrate biammoniocuprique..... CuO, $2AzH^3$; 4HO
Nitrate triammonioargentique..... AzO^5; AgO,$3AzH^3$
Iodure triammoniocobaltique..... CoI, $3AzH^3$.

« Quand l'oxyde est polyatomique, et que les éléments demeurent intacts, la dénomination se forme toujours de même :

Chlorure ammoniobizincique..... $(ZnCl)^2$, AzH^3
Sulfate ammoniotrimercurique.... SO^3; $(HgO)^3$, AzH^3
Nitrate ammoniobimercurique..... AzO^5; $(HgO)^2$ AzH^3
Hydrate biammoniotricuprique..... $(CuO)^3$, $2AzH^3$; 6HO.

« Maintenant, l'ammoniaque élimine-t-elle 1 ou 2 équivalents d'hydrogène, on retranche même nombre de syllabes sur ammonio, et l'on forme *ammoni* pour AzH^2, *ammo* pour AzH :

Sulfate ammoniquadrimercurique..... SO^3; (3HgO, Hg AzH^2)
Chlorure ammoniquadrimercurique... (3HgCl, Hg AzH^2)
Oxychlorure ammoniquadrimercurique. (2HgO, HgCl, HgAzH^2)
Chlorure ammonibimercurique..... HgCl, Hg AzH^2.

« Les composés organiques, en vertu de leur tendance à former des combinaisons intimes, se forment souvent avec élimination de 2 équivalents d'hydrogène ; mais on n'en possède jusqu'ici aucun cas en chimie minérale.

« Je vais faire l'application de cette nomenclature aux combinaisons ammoniomercuriques qui offrent, en ce moment, le cadre le plus étendu et les séries les plus variées.

Oxydes.

Hydrate ammonioquadrimercurique...	$(HgO)^4$, AzH^3, 2HO
Oxyde ammonioquadrimercurique....	$(HgO)^4$, AzH^3
Oxyde ammoniquadrimercurique.....	(3HgO, Hg AzH^2).

Chlorures.

Chlorure ammoniomercurique.....	HgCl, AzH^3
Chlorure ammoniobimercurique.....	$(HgCl)^2$, AzH^3
Chlorure ammonibimercurique.....	HgCl, Hg AzH^2
Chlorure ammoniquadrimercurique...	(3HgCl, Hg AzH^2)
Oxychlorure ammoniquadrimercurique.	(2HgO, HgCl, Hg AzH^2)

Chlorures doubles.

Chlorures ammoni bi et quadrimercuriques.....	1° HgCl, Hg AzH^2 + 2(2HgO, HgCl, Hg AzH^2) 2° 2(HgCl, Hg AzH^2) + 2HgO, HgCl, Hg AzH^2

Iodures.

Iodure ammoniomercurique.....	HgI, AzH^3
Iodure ammoniobimercurique.....	$(HgI)^2$, AzH^3
Oxyiodure ammoniquadrimercurique.	2HgO, HgI, Hg AzH^2.

Sulfates.

Sulfate ammoniomercurique.....	SO^3 ; HgO, AzH^3
Sulfate ammoniobimercurique.....	SO^3; $(HgO)^2$, AzH^3
Sulfate ammoniotrimercurique.....	SO^3 ; $(HgO)^3$, AzH^3
Sulfate ammoniquadrimercurique...	SO^3 ; (3HgO, Hg AzH^2).

Nitrates.

Nitrate ammoniobimercurique.....	AzO^5; $(HgO)^2$, AzH^3
Nitrate ammoniotrimercurique.....	AzO^5; $(HgO)^3$, AzH^3
Nitrate ammoniquadrimercurique. .	AzO^5 ; (3HgO, Hg AzH^2)
Nitrate double d'ammoniaque et d'oxyde ammoniquadrimercurique..	2(AzO^5, AzH^3, HO)+AzO^5, 3HgO, Hg AzH^2.

Iodate.

Iodate double d'ammoniaque et d'oxyde ammoniquadrimercurique.. $2(IO^5, AzH^3, HO) + IO^5, 3HgO, Hg\ AzH^2$.

Bromate.

Bromate ammoniquadrimercurique.. BrO^5; $(3HgO, Hg\ AzH^2)$.

Carbonate.

Carbonate ammoniquadrimercurique. CO^2; $(3HgO, Hg\ AzH^2)$.

Oxalate.

Oxalate ammoniquadrimercurique... C^2O^3; $(3HgO, Hg\ AzH^2)$.

« Ainsi vingt-cinq composés ammoniomercuriques qui offrent toute la variété possible, et sont actuellement les seuls qu'on connaisse, se rangent sans exception à la loi de combinaison de l'ammoniaque avec les oxydes métalliques et leurs sels, à savoir que : 1 *équivalent d'oxyde ou de sel se combine intimement à* 1, 2 *ou* 3 *équivalents d'ammoniaque.* Et c'est toujours le cas le plus simple qui se présente dans les sels mercuriels : union d'un seul équivalent d'ammoniaque avec le groupement mercurique. Peu importe que celui-ci soit monoatomique HgO — HgCl — HgI, ou bien biatomique 2HgO — 2HgCl — 2HgI — ou bien triatomique 3HgO, etc.

« Je ferai remarquer encore qu'à l'exception d'un très-petit nombre, les sels mercuriques sont anhydres tandis que ces mêmes sels, qui refusent de se combiner à l'eau, s'unissent constamment à l'ammoniaque. On ne voit donc aucun moyen d'introduire ici une disposition symétrique entre l'eau et l'ammoniaque. Cette harmonie numérique de AzH^2,H, avec OH était un des principaux arguments de la théorie des amides : celle-ci trouvait déjà un démenti formel dans la constitution des sels d'argent qui sont tous anhydres, et qui néanmoins s'associent tous à l'ammoniaque avec une merveilleuse facilité.

« Si les dénominations que je propose sont utilement applicables aux groupements basiques, elles s'étendront avec un égal avantage aux groupements acides.

« Je suis bien convaincu que chaque disposition moléculaire établie pour les bases possède une disposition réciproque parmi les acides,

et j'ai déjà eu lieu d'appliquer à ces derniers les mêmes distinctions générales et les mêmes dénominations d'acides monoatomiques, hydriques et polyatomiques.

« Il n'y a qu'une étude suivie qui puisse prononcer sur les rapprochements secondaires.

« Quoi qu'il en soit, j'espère avoir inspiré dès maintenant des doutes fondés sur plusieurs idées systématiques qui dominent l'étude des combinaisons salines. On ne discutera plus, à moins d'un parti pris, sur la composition des sels, sur l'arrangement intérieur de leurs éléments, avec un seul type de combinaison figuré par 1 équivalent d'acide uni à 1 équivalent de base $RO^3 + MO$. Dans une discussion sérieuse, dans un enseignement conforme aux faits, il faudra déclarer que sur quinze combinaisons du bioxyde de mercure avec les acides, on n'en trouve que deux qui se soumettent à l'ancienne formule.

« Passe-t-on à un autre ordre de composés, on reconnaît que les sels de magnésie varient profondément entre eux; à la place du groupement monoatomique MgO, qui est rare, on rencontre fréquemment la combinaison des acides les plus divers avec les groupements hydriques ou triatomiques:

$$MgO, 6HO$$
$$MgO, 4HO$$
$$MgO, HO$$
$$(MgO)^3 \text{ (1).}$$

« A l'extrémité opposée de la série magnésienne, parmi les sels de cuivre, on constate des exceptions sans nombre : le sulfate anhydre SO^3, CuO, n'existe que dans des conditions particulières de dessiccation et de température, et depuis le mémoire de M. Denham Smith, on compte huit autres formes de combinaisons dans lesquelles SO^3, se trouve en rapport avec CuO; le nitrate de cuivre anhydre n'a jamais pu être produit; on n'a pu combiner encore 1 équivalent d'acide hydriodique avec moins de 6 équivalents d'oxyde de cuivre; les oxalates de ce métal sont restés inextricables malgré l'habileté bien reconnue de M. Graham qui s'y est appliqué : il serait très-facile d'étendre ces prétendues anomalies offertes par l'oxyde de cuivre, en examinant ses autres combinaisons carbonates, iodates, chromates, acétates.

(1) Dans un travail minéralogique étendu (*Annalen der Physik und Che-*

« Entre les deux termes extrêmes de la série magnésienne, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de magnésium, les sels intermédiaires de zinc, de cadmium, de manganèse, de fer, de cobalt, de nickel, ne se rallieront probablement pas mieux au type monoatomique des combinaisons salines.

« Je n'insiste pas : les faits sont assez nombreux pour montrer qu'il ne s'agit plus d'anomalies.

« Maintenant, les recherches que j'ai faites justifient-elles des dénominations générales et une tentative de nomenclature si restreinte qu'elle soit ? Malgré ce qu'on apporte de temps et de persévérance

mic, t. LXVIII, p. 319), M. Th. Scheerer a envisagé le rôle de l'eau dans un grand nombre de minéraux, d'une manière neuve et qui n'est point indifférente à la question du polyatomisme et surtout de l'hydratation, telle que je l'ai conçue. M. Scheerer a d'abord reconnu que deux substances appartenant aux aluminosilicates magnésiens, la cordiérite, qui ne contient que 1,02 pour 100 d'eau, et l'aspasiolithe minéral nouveau qui en renferme jusqu'à 6,70, sont, malgré ces proportions d'eau si différentes, isomorphes entre elles. Les rapports de ces deux minéraux sont si intimes qu'ils ont absolument la même forme cristalline, que sur un même morceau, on trouve la transition d'un minéral à l'autre, et que même on observe des cristaux qui consistent en partie en cordiérite, en partie en aspasiolithe.

Il est impossible de penser à aucune altération ou décomposition, car tout est aggloméré dans l'état le plus normal, et le pseudomorphisme ne saurait intervenir dans cette circonstance, ainsi que le démontre M. Scheerer dans une discussion fort habile.

Cherchant ensuite à s'expliquer ces rapports de la cordiérite et de l'aspasiolithe, M. Scheerer admet que l'eau peut remplacer la magnésie isomorphiquement, et que ce remplacement se fait de telle façon que 3 équivalents d'eau, 3HO, se substituent à 1 équivalent de magnésie MgO.

Plus loin l'auteur fait remarquer que, par cette même supposition, on arrive à rapprocher très-bien la serpentine de l'olivine : il ajoute que l'olivine est une serpentine hydratée, et que, pour la constitution fondamentale, la serpentine est à l'olivine ce que l'aspasiolithe est à la cordiérite.

Dès lors, M. Scheerer a élargi le champ de la discussion, et, passant en revue un grand nombre de silicates et d'aluminosilicates qui renferment la magnésie ou ses oxydes congénères (protoxydes de fer et de manganèse, oxydes de zinc, cobalt, nickel, etc.), il établit comme conclusion générale que 1 *atome de magnésie, ou de ses oxydes congénères, peut être suppléé isomorphiquement par* 3 *atomes d'eau.*

Voici maintenant la connexion étroite qui existe entre les conclusions de M. Scheerer et celles que j'ai données au sujet des bases polyatomiques et hydriques.

Si l'on rapproche la magnésie triatomique 3MgO, de la magnésie hydrique,

dans un pareil sujet; malgré ce qu'on y trouve de concours utile, on demeure toujours convaincu qu'on a fait peu de chemin, et que l'espace à parcourir est immense. Mais j'avais été frappé vivement du vague, de l'incohérence et de l'insuffisance radicale des dénominations appliquées aux sels basiques. Je sentais qu'on était, de ce côté, à peu près au point où Lavoisier nous avait laissés sur l'ensemble des constitutions salines. On savait que plusieurs équivalents de base se combinent, en différents cas, à un seul équivalent d'acide, à peu près comme on avait vu dans le principe que le

à 6 équivalents d'eau, MgO,6HO, que j'ai considérées l'une et l'autre comme équivalentes de *MO*, type général des oxydes monoatomiques, on reconnaîtra que dans la base hydromagnésique MgO, 6HO, 6 équivalents d'eau tiennent la même place que 2MgO, dans la base trimagnésique. On a en effet, d'un côté :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{MgO}\\ \mathrm{MgO}\\ \mathrm{MgO}\end{matrix}\right\} = 3\mathrm{MgO}$$

et d'un autre côté :

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{MgO}\\ 3\mathrm{HO}\\ 3\mathrm{HO}\end{matrix}\right\} = \mathrm{MgO},\ 6\mathrm{HO}$$

c'est-à-dire que 3 équivalents d'eau suppléent 1 équivalent de MgO. Or cette conclusion est celle de M. Scheerer, qui démontre de plus que l'isomorphisme existe dans le règne minéral entre ces deux quantités chimiques que j'ai trouvées équivalentes entre elles. Je me suis borné à exprimer l'égalité; et par deux généralisations très-distinctes, en suivant l'un et l'autre une voie différente, nous avons exprimé, M. Scheerer et moi, le même fait chimique.

Je suis convaincu que si les faits de constitution hydrique offrent dans les minéraux autant de variété que dans les produits artificiels du laboratoire, M. Scheerer sera forcément amené à modifier sa formule générale et à dire par exemple que *3MgO est isomorphe de MgO, 6HO*. Déjà il a été conduit à admettre une autre relation isomorphique de l'eau, en examinant du même point de vue les minéraux qui contiennent l'oxyde de cuivre, et à dire que *1 atome d'oxyde de cuivre est remplacé isomorphiquement par 2 atomes d'eau.* Ce qui revient dans le système que j'adopte à reconnaître qu'il existe un oxyde de cuivre triatomique, 3CuO isomorphe d'un oxyde de cuivre hydrique CuO, 4HO.

La formule de M. Scheerer varierait à l'infini, si l'on cherchait à en faire l'application aux sels dont l'hydratation est déjà déterminée avec une exactitude suffisante; et lorsqu'il a voulu en faire usage, dans un travail à part, pour classer les hydrocarbonates de magnésie, il a mis en évidence toutes les difficultés de son hypothèse.

sel se compose d'un oxyde et d'un acide. On s'arrêtait au même fait primitif : c'était évidemment une ignorance égale. Il fallait, en d'autres termes, faire pénétrer la loi des proportions au milieu de ces relations confuses, y démêler des correspondances numériques, et en découvrir la règle.

« Du moment où j'entrevoyais des traits généraux et caractéristiques, je devais m'efforcer de les reproduire, et je n'ai négligé aucun moyen, pas même celui de la nomenclature.

« Il est vrai qu'on ne dénomme plus en chimie; c'est un usage tombé en désuétude. La nomenclature dualistique surtout est un vieil instrument auquel on se garde de toucher. Mais on en cherche vainement un autre. Persuadé cependant que, dans une science de faits et d'objets réels, un mot nouveau est toujours nécessaire pour compléter l'idée d'une nouvelle existence, j'ai repris les règles anciennes de nos premières dénominations chimiques : il m'a semblé qu'elles n'étaient pas si défectueuses, et qu'avec une somme de syllabes un peu forte, j'en conviens, cette nomenclature, proscrite et attaquée, me permettait de déclarer de suite le rang que j'assigne aux bases polyatomiques, de signaler leur importance et leur généralité, et d'appeler sur elles un large contrôle d'expériences. »

28. — Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates; par MM. Fordos et Gélis (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 86).

I. — Foie de soufre par la voie sèche.

MM. Fordos et Gélis ont reconnu que le soufre agit sur les carbonates de potasse et de soude à des températures très-différentes.

Dans l'expérience faite avec le carbonate de potasse, la réaction a paru commencer vers 108 degrés, point de fusion du soufre, et elle a pu être terminée à une température qui n'a pas dépassé 180 degrés. Le carbonate de soude, au contraire, a exigé environ 275 degrés centigrades.

L'examen du foie de potasse a démontré clairement qu'il ne s'était formé pendant la réaction que du sulfure et de l'hyposulfite de potasse de la formule ordinaire

$$S^2O^2, KO$$

et il a été facile de séparer ces deux produits par l'alcool, qui ne dissout que le sulfure.

Le résidu ne contenait pas de sulfate.

Quant aux proportions relatives de sulfure et d'hyposulfite, on trouve, en opérant sur un foie de soufre préparé avec parties égales de soufre et de carbonate de potasse, le rapport de 2 équivalents de sulfure pour 1 équivalent d'hyposulfite : la réaction doit donc être représentée par l'équation suivante :

$$3CO^2, KO + 12S = 2S^5K + S^2O^2, KO + 3CO^2.$$

L'apparition des sulfates parmi les produits de la réaction, lorsqu'on porte la chaleur au rouge, s'explique par la décomposition même des hyposulfites. Ainsi, lorsqu'on chauffe les hyposulfites de soude ou de potasse jusqu'au rouge dans un tube effilé pour éviter l'action de l'air, on obtient un produit de couleur hépatique, qui est un mélange de 3 équivalents de sulfate et de 1 équivalent de quintisulfure. Il ne se dégage aucun gaz ; un peu de soufre devient libre. La décomposition peut donc se représenter par cette équation :

$$4S^2O^2, MO = 3SO^3, MO + S^5M.$$

La faible quantité de soufre qui devient libre pendant l'expérience provient de la décomposition partielle du quintisulfure, qui en perd plus ou moins, suivant la température.

Si au lieu d'employer un hyposulfite pur, on a calciné du foie de soufre ordinaire, c'est-à-dire un mélange de 4 équivalents d'hyposulfite et de 8 de sulfure, le résidu contiendra le produit de la décomposition de l'hyposulfite ; on aura donc 9 équivalents de sulfure pour 3 de sulfate, c'est-à-dire les rapports de 3 à 1, trouvés par Vauquelin et M. Berzelius.

On peut donc considérer comme démontré que le foie de soufre *par la voie sèche* est un mélange de sulfure et d'hyposulfite, et qu'il ne contient de sulfate que lorsque l'hyposulfite a été décomposé à une haute température.

Le foie de soufre destiné à l'usage médical ne se prépare pas toujours avec les mêmes proportions de soufre et de carbonate de potasse : si l'on employait parties égales de ces deux matières, on obtiendrait un quintisulfure d'une belle couleur et possédant toutes les qualités extérieures que l'on recherche dans ce produit. Le codex français ne prescrit que 1 partie de soufre pour 2 de carbonate de potasse ; quelques pharmacopées portent même la quantité de carbonate de potasse à 2 $\frac{1}{2}$ parties. Dans ces formules, la dose de

soufre n'est pas assez forte; le produit que l'on obtient renferme du carbonate indécomposé; en se servant de 2 parties de soufre pour 3 de carbonate de potasse, on préparerait un bon produit dans lequel l'alcali serait entièrement combiné. Ces proportions sont à peu près celles qui sont recommandées par M. Soubeiran (soufre, 2; carbonate de potasse pur et desséché, 3, 4).

Lorsqu'on emploie le carbonate de soude, on obtient les mêmes réactions; mais seulement elles ne se produisent qu'à une température beaucoup plus élevée et voisine de 280 degrés. Aussi est-il difficile, lorsqu'on opère sans précaution, d'obtenir un foie de soufre entièrement exempt de sulfate; car il se forme à une température très-rapprochée de celle à laquelle l'hyposulfite se décompose.

Les carbonates de baryte et de chaux, qui ne sont attaqués par le soufre qu'à une température très-élevée et qui dépasse de beaucoup celles qui peuvent être déterminées par le thermomètre à mercure, donneraient évidemment des produits qui ne contiendraient aucune trace d'hyposulfite.

Le soufre n'agit pas autrement par voie humide; il se forme là encore du sulfure alcalin et de l'hyposulfite. Ainsi, en versant de l'alcool à 40° dans un produit obtenu avec de la soude et du soufre, on précipite un liquide sirupeux qui, recueilli et traité par l'eau, ne donne que des cristaux d'hyposulfite de soude. Ils absorbent la moitié de leur poids d'iode, comme l'hyposulfite de soude ordinaire S^2O^2, NaO, 5HO, et en ont toutes les propriétés.

Toutefois la proportion de ce dernier sel est plus forte lorsqu'on opère par la voie humide; MM. Fordos et Gélis ont en outre remarqué durant la réaction un dégagement très-prononcé d'hydrogène sulfuré. Cette proportion plus forte d'hyposulfite et le dégagement de gaz sulfhydrique ont semblé avec raison aux auteurs deux phénomènes corrélatifs. En supposant en effet que l'hyposulfite et le sulfure se forment d'abord dans les mêmes proportions que par la voie sèche, le soufre continuera d'agir sur le sulfure alcalin, formera de nouveau de l'hyposulfite et donnera naissance à de l'hydrogène sulfuré. On peut s'assurer, par une expérience directe, que le soufre réagit ainsi sur les sulfures alcalins dissous dans l'eau.

29. — Mémoire sur les sulfites; par M. Ch. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 245 et 391).

Ce travail était entrepris au moment où M. Muspratt fit paraître

son mémoire sur le même sujet; néanmoins, M. Rammelsberg a cru devoir publier le sien. On y remarquera effectivement des indications que ne contiennent point les recherches de M. Muspratt; et, sur plusieurs points, les résultats offrent des différences sensibles.

L'exactitude et le soin bien connus de M. Rammelsberg nous invitent à donner quelque étendue à ces analyses.

Sulfites de potasse. — Le sulfite neutre de potasse est extrêmement soluble et ne cristallise que difficilement. Une solution chaude saturée ne dépose rien par le refroidissement; une solution froide, au contraire, se trouble par la chaleur. M. Rammelsberg n'a pas analysé de nouveau ce sel que M. Muspratt représente par

$$SO^2, KO, 2HO.$$

Le bisulfite de potasse se produit toujours quand on dirige un excès d'acide sulfureux dans une solution chaude de carbonate de potasse. Le bisel se forme par le refroidissement ou par une addition d'alcool. Sa formule est bien, comme l'indique M. Muspratt,

$$(SO^2)^2, KO, HO.$$

Sulfites de soude. — Le sulfite neutre s'obtient en ajoutant à du bisulfite de soude autant de soude caustique ou carbonatée qu'il en contient déjà. Ce sel cristallise très-bien par le refroidissement de la liqueur chaude. La solution concentrée offre le même phénomène que le sel de potasse, et se trouble par la chaleur. Le sel, ainsi précipité, se redissout par le refroidissement. L'état du précipité n'a pas été autrement examiné. Toute l'eau d'hydratation est enlevée à une température de 130°; à une température plus haute, le sel fond et se décompose en 1 équivalent de sulfure de sodium, que l'alcool peut très-bien enlever, et 3 équivalents de sulfate de soude. Ce sulfite renferme 7 équivalents d'eau, et se représente par

$$SO^2, NaO, 7HO.$$

M. Muspratt y admettait 10 équivalents d'eau.

Le bisulfite n'offre aucune particularité; sa formule est identique avec celle du sel acide de potasse :

$$(SO^2)^2, NaO, HO.$$

Les sulfites de baryte et de strontiane sont constamment anhydres;

$$SO^2, BaO \text{ ou } SrO.$$

Sulfites de chaux. — Le sulfite de chaux qu'on obtient sous forme de poudre cristalline, en faisant passer de l'acide sulfureux sur du carbonate de chaux très-fin et suspendu dans l'eau, a pour formule : SO^2, CaO, 2HO. Mais si l'on fait dissoudre ce dernier sel dans l'acide sulfureux aqueux, on obtient, par l'évaporation de la liqueur, de très-petits cristaux beaucoup moins hydratés que les précédents; ils ne renferment qu'un demi équivalent d'eau, et doivent s'exprimer par

$$2(SO^2, CaO), HO.$$

Sulfites de magnésie. — Les cristaux obtenus par M. Rammelsberg sont petits, rhomboédriques, transparents, brillants, solubles dans environ 20 parties d'eau froide; la solution se trouble en donnant de l'acide sulfurique, même à l'abri de l'air. Leur eau d'hydratation s'échappe d'abord au-dessus de 100°, mais la perte en est visiblement fractionnée. Cette circonstance explique sans doute la différence de l'analyse de M. Rammelsberg avec celle de M. Muspratt. Le sulfite du premier contient 6 équivalents d'eau,

$$SO^2, MgO, 6HO$$

tandis que celui du second n'en contient que 3,

$$SO^2, MgO, 3HO.$$

M. Rammelsberg a cherché inutilement à combiner le sulfite de magnésie avec les sulfites de soude ou de potasse; mais il a mieux réussi avec le sulfite d'ammoniaque. Il obtint dans ce cas un sel de formule assez singulière, qui paraît devoir être représenté par

$$SO^2, AzH^3, HO + 3(SO^2MgO, 15HO).$$

Sulfites de zinc. — MM. Fordos et Gélis n'ont trouvé que 2 équivalents d'eau dans ce sel, et M. Muspratt a confirmé cette composition.

M. Rammelsberg est arrivé à une formule différente. Le sel qu'il

a obtenu en divisant l'oxyde de zinc dans l'eau et en le faisant dissoudre dans l'acide sulfureux, contenait 2 équivalents et demi d'eau, et devait, pour éviter les quantités d'eau fractionnelles, s'exprimer par :

$$2(SO^2, ZnO), 5HO.$$

Sulfite ammoniozincite. — Ce sel s'obtient en dissolvant à chaud du sulfite de zinc dans de l'ammoniaque liquide, et faisant ensuite évaporer à une douce chaleur. Il prend la forme de feuilles cristallines et répand une odeur ammoniacale. L'eau le décompose et ne dissout que du sulfite d'ammoniaque. Il a pour formule :

$$2(SO^2, ZnO), AzH^3.$$

Sulfite de cadmium. — Celui-ci est anhydre SO^2CdO; il se prépare en divisant le carbonate cadmique dans l'eau, et faisant arriver sur lui un courant d'acide sulfureux jusqu'à solution complète. Sa forme cristalline est indécise, il est peu soluble et lentement altérable à l'air.

L'ammoniaque liquide agit sur lui comme sur le sulfite zincique, et donne un sulfite ammoniocadmique correspondant :

$$2(SO^2, CdO), AzH^3.$$

Sulfite de manganèse. — Ce sel qu'on obtient, soit à l'aide du carbonate de manganèse et de l'acide sulfureux, soit par double décomposition à l'aide des sulfites solubles et de l'acétate de manganèse, contient plus d'eau que M. Muspratt n'en admet; il doit, comme le sel de zinc, s'exprimer par :

$$2(SO^2, MnO), 5HO.$$

Sulfite de nickel. — En suspendant dans l'eau l'hydrate d'oxyde de nickel, nouvellement précipité, et y faisant ensuite arriver de l'acide sulfureux, on obtient une solution tout à fait verte, qui, par l'évaporation, laisse déposer un sel de même couleur. C'est un sulfite de nickel que l'eau ne dissout plus, mais qui s'y redissout très-bien par l'intermédiaire de l'acide sulfureux. Ce sel se déshydrate par la chaleur. M. Rammelsberg y a trouvé 6 équivalents d'eau :

$$SO^2, NiO, 6HO.$$

M. Muspratt a décrit, dans des circonstances analogues, un sulfite du même métal avec 4 équivalents d'eau.

Lorsqu'on mélange du sulfite de soude ou de potasse à la solution acide de sulfite de nickel, on obtient un précipité vert, gélatineux, qu'on peut séparer par le filtre des eaux mères fortement colorées en vert. Celles-ci laissent déposer, quand on les chauffe, une nouvelle masse gélatineuse semblable à la première. Ce produit est très-oxydable et paraît constituer un sulfite trinickolique. M. Rammelsberg n'ose cependant se prononcer définitivement sur sa composition :

$$SO^2, 3NiO^2.$$

Sulfite ammonionickolique. — En dissolvant du sulfite de nickel dans l'ammoniaque, et versant ensuite de l'alcool, on précipite cette combinaison sous forme de cristaux d'un bleu clair. Cette combinaison est soluble dans l'eau, mais la dissolution se trouble par la chaleur. Elle se représente par :

$$2(SO^2, NiO), 6HO, 3AzH^3.$$

Sulfite de cobalt. — Le sel que M. Muspratt a décrit contient 5 équivalents d'eau ; dans un sel préparé avec soin, M. Rammelsberg n'en a trouvé que 3 :

$$SO^2, CoO, 3HO.$$

La différence paraît tenir à l'oxydation extrêmement prompte de l'oxyde de cobalt. Pour se soustraire à cette cause d'erreur, M. Rammelsberg a dû dissoudre l'hydrate d'oxyde de cobalt dans une solution aqueuse d'acide sulfureux, et évaporer ensuite dans un courant d'hydrogène. Son sel s'est alors déposé en petits cristaux, fleur de pêcher. Il se fait secondairement une poudre rose qui n'a pas été analysée.

En faisant agir les sulfites alcalins, on obtient un précipité rouge, difficile à analyser, mais dans lequel M. Rammelsberg suppose un bisulfite tricobaltique :

$$(SO^2)^2, (CoO)^3.$$

Acide sulfureux et oxyde de cuivre. — Si l'on suspend dans l'eau l'hydrate de bioxyde de cuivre récemment précipité et qu'on y dirige ensuite un courant d'acide sulfureux, on obtient un liquide

d'un vert bleuâtre qui, par le repos ou par la chaleur, fournit un précipité cristallin, rouge de cinabre. Le mélange d'un sulfite alcalin et d'un sel cuprique fournit le même précipité cristallin. Dans l'un et l'autre cas on reconnaît au microscope que le produit est uniformément composé de petits prismes jaunes et transparents. Ce sel avait été analysé par M. Chevreul qui le considérait comme un sulfite cupreux :

$$SO^2, Cu^2O, 2HO.$$

M. Muspratt a cru y reconnaître aussi un sulfite de protoxyde de cuivre, en n'admettant toutefois qu'un seul équivalent d'eau. M. Rammelsberg a constaté dans ce sel une combinaison mixte de protoxyde et de bioxyde de cuivre; car ce sulfite rouge se dissout dans l'acide hydrochlorique en brun foncé et la liqueur affaiblie devient verte, et, en outre, cette liqueur peut dissoudre une grande quantité de cuivre. Voici la formule à laquelle il s'arrête :

$$SO^2, CuO, SO^2, Cu^2O + 2HO.$$

L'action des sulfites alcalins sur ce sulfite cuprocuprique ne donne lieu à aucune combinaison qu'on puisse isoler et analyser avec certitude.

Sulfite ferrique. — Les sels de peroxyde de fer se teignent en rouge de sang par l'addition d'un sulfite alcalin. Si l'on chauffe le tout, il se dégage de l'acide sulfureux en même temps qu'il se fait un précipité brun exempt d'acide sulfurique, mais retenant de l'acide sulfureux. M. Kœne, qui a analysé ce produit, le représente par :

$$SO^2, Fe^2O^3, 7HO.$$

Acide sulfureux et bioxyde de mercure. — Si l'on met dans l'eau du bioxyde de mercure précipité et qu'on y fasse passer ensuite de l'acide sulfureux, l'oxyde jaune ne tarde pas à blanchir. On s'arrête, en évitant d'employer un excès d'acide, on filtre le liquide et l'on y constate la présence du sulfate mercureux; mais ce liquide abandonné au repos donne une poudre grise qui consiste bien en sulfite de protoxyde de mercure. L'acide hydrochlorique le décompose en calomel et dégage l'acide sulfureux; la potasse en sépare de l'oxyde noir. Ce sel très-instable se décompose par le lavage, par la dessiccation et l'oxydation directe de l'air atmosphérique. Cette instabilité

rend l'analyse fort difficile, et M. Rammelsberg propose sans ce prononcer la formule suivante :

$$3(SO^2) + 2(Hg^2O)$$

ou bien :

$$4(SO^2) + 3(Hg^2O).$$

30. — De la composition de quelques phosphates; par M. Ch. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 383).

M. Rammelsberg, à qui l'on doit déjà d'intéressantes recherches sur la composition de plusieurs phosphates, a continué cette étude sur d'autres combinaisons salines de l'acide phosphorique. Il s'est préoccupé surtout, dans cette deuxième partie de son travail, de reconnaître si le phosphate de soude $PhO^5+2NaO+HO$ forme, par double échange, en agissant sur d'autres solutions salines, des phosphates triatomiques semblables à $PhO^5, 3AgO$. C'est là un point de l'étude des phosphates très-heureusement choisi, et l'on va voir quelle variation l'expérience introduit dans ces rapports de constitution qu'on croyait si bien établis. Nous ajouterons cependant que le travail de M. Rammelsberg nous a laissé regretter, après la préparation toujours plus laborieuse qu'on ne pense de ces différents sels, qu'il n'en ait pas étudié la déshydratation fractionnée. Cette recherche seule permettra de savoir quelle est l'influence qu'il faut accorder à l'acide ou à la base dans ces quantités d'eau si variables avec chaque sel, et qu'on ne peut plus désigner vaguement aujourd'hui sous les noms d'eau de cristallisation, d'hydratation, de constitution, etc.

Phosphate de baryte. — Du chlorure de baryum (3 équivalents) et du phosphate de soude (1 équivalent) ont été pesés, dissous séparément et mélangés de telle façon que les deux tiers de la dissolution du sel de soude tombèrent goutte à goutte dans la solution barytique. Le précipité fut lavé à l'eau froide. La liqueur filtrée contenait beaucoup de baryte, pas d'acide phosphorique et offrait une réaction neutre.

Le phosphate de baryte ainsi préparé ne perd rien, jusqu'à 200° mais au rouge il perd 1 équivalent d'eau.

Sa formule est

$$PhO^5 + 2BaO + HO.$$

Dissous dans l'acide nitrique et neutralisé ensuite par l'ammonia-

que, le phosphate bibarytique précipite les sels d'argent en jaune pur.

En versant le chlorure de baryum (3 équivalents) goutte à goutte dans une solution chaude de phosphate de soude (2 équivalents), c'est encore le même sel qui se produit. Le liquide filtré prend une réaction alcaline.

La composition du sel ne varie toujours pas lorsqu'on emploie un très-grand excès de phosphate de soude et que le sel de baryte y est introduit peu à peu.

Mais si la dissolution barytique a été mélangée d'ammoniaque caustique avant l'addition du phosphate de soude, il se fait un composé tribasique qui a pour formule

$$PhO^5 + 3BaO + HO.$$

Ce sel doit être lavé à l'abri de l'air.

Phosphate de manganèse. — Ce sel qui n'a pas été décrit encore offre toujours la même composition, quels que soient la proportion des corps mis en présence et le mode suivant lequel on mélange les solutions :

$$PhO^5, 3MnO + 4HO.$$

Le phosphate bimanganique ne se produit dans aucun cas.

Vers 250 degrés on enlève à ce phosphate 1 équivalent d'eau. Il devient ainsi

$$PhO^5, 3MnO, 3HO.$$

Phosphate de nickel. — La composition de ce sel pas plus que celle du précédent ne varie quand on change les proportions et le mode du mélange ; elle s'exprime par

$$PhO^5 + 3NiO + 7HO.$$

La calcination chasse toute l'eau, et le sel devient jaune.

Phosphates cupriques. — Ici le bioxyde de cuivre montre, comme déjà avec tant d'autres acides, combien il faut reconnaître de variations dans les groupements basiques auxquels il donne naissance.

On connaissait jusqu'ici deux phosphates de cuivre, l'un tricuprique indiqué par M. Mitscherlich, l'autre bicuprique et converti par M. H. Rose en phosphure de cuivre : Cu^2Ph.

Voici ce que M. Rammelsberg nous apprend sur ces combinaisons.

1° Phosphate tricuprique

$$PhO^5, 3CuO, 3HO.$$

On l'obtient en versant le phosphate de soude dans un grand excès de sulfate de cuivre. Le liquide qu'on sépare du précipité est acide, il contient à la fois du cuivre et de l'acide phosphorique. Si l'on verse dans ce liquide provenant du mélange précédent une nouvelle quantité de phosphate de soude sans précipiter encore tout le cuivre, on obtient :

2° Un phosphate cuprique

$$3PhO^5 + 8CuO + 7HO.$$

Cette composition est, comme on le voit, analogue à celle du phosphate de chaux : on peut aussi décomposer ce sel en 2 équivalents de phosphate tricuprique et 1 équivalent de phosphate bicuprique

$$2(PhO^5, 3CuO) + PhO^5, 2CuO + 7HO.$$

3° En versant goutte à goutte du sulfate de cuivre (3 équivalents) dans du phosphate de soude (2 équivalents) on obtient un précipité que surnage une liqueur très-acide, chargée d'acide phosphorique et exempte de cuivre. Ce sel a pour composition :

$$3PhO^5, + 5CuO + 3HO.$$

Cette combinaison contient moins d'oxyde qu'il n'en faudrait pour constituer le phosphate bibasique. Elle se compose sans doute de 2 équivalents de phosphate bicuprique $2(PhO^5, 2CuO)$ uni à 1 équivalent de phosphate de cuivre monoatomique qu'on n'a point obtenu jusqu'ici, mais qui doit se produire.

Tous ces phosphates sont solubles dans l'acide acétique : la potasse les décompose à chaud, mais sans enlever jamais tout l'acide phosphorique.

Phosphate chromique. — En versant un peu de phosphate de soude dans de l'alun de chrome, il se fait un précipité volumineux qui, par le repos, prend une teinte d'un violet foncé et devient franchement cristallisé.

En séparant le liquide qui surnage la poudre cristalline et y ajoutant encore un peu de phosphate, on obtient un précipité plus clair que le précédent, mais en cristaux plus gros.

Dans ces deux cas, le phosphate a pour formule :

$$PhO^5, Cr^2O^3, 12HO.$$

La liqueur, devenue très-acide, fut en partie additionnée par une nouvelle quantité de phosphate de soude, en partie additionnée d'ammoniaque. Le produit a, dans ces deux circonstances, même composition.

$$PhO^5, Cr^2O^3, 10HO.$$

L'alun de chrome, introduit goutte à goutte dans un grand excès de phosphate de soude, forma un précipité vert floconneux traversant les filtres et troublant la liqueur qui ne devient incolore que par un long repos.

Il a pour formule

$$PhO^5, Cr^2O^3, 6HO.$$

31.—Recherches sur la constitution des acides du phosphore; par M. Ad. Wurtz (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 190).

Nous avons fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 58) les résultats obtenus par M. Wurtz dans l'étude des combinaisons salines que forment les acides phosphoreux et hypophosphoreux. Il publie aujourd'hui son travail complet, dans lequel on trouvera des détails utiles sur ces différents sels.

32.—Remarques sur la composition des phosphites; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 285).

M. Wurtz, appliquant aux phosphites et hypophosphites l'hypothèse des types, a considéré (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 58) que ces deux acides correspondaient numériquement à l'acide phosphorique :

$$PhO^2, 2HO = \left.\begin{matrix} PhO^3 \\ H^2 \end{matrix}\right\} \text{Acide hypophosphoreux.}$$

$$PhO^3, HO = \left.\begin{matrix} PhO^4 \\ H \end{matrix}\right\} \text{Acide phosphoreux.}$$

$$PhO^5 \quad \text{Acide phosphorique.}$$

En vertu de cette disposition, les hypophosphites retiennent 2

équivalents d'eau, et les phosphites en retiennent 1 équivalent. M. H. Rose, qui, dans l'étude des mêmes sels, avait été frappé de cette fixation de l'eau, fait remarquer qu'il existe bien certains phosphites tels que ceux de plomb, de manganèse, et de protoxyde d'étain, qui retiennent 1 équivalent d'eau et l'entraînent dans leur mouvement général de décomposition ; mais il ajoute que le plus grand nombre des phosphites neutres ne sont point dans ce cas, et qu'ils se décomposent avec 2 équivalents d'eau qui ne peuvent être expulsés. Les phosphites neutres de potasse, de soude, d'ammoniaque et de baryte ne retiennent aussi, suivant les analyses de M. Wurtz, qu'un seul équivalent d'eau ; et quant aux autres phosphites, il s'est borné à ceux de plomb, de manganèse et d'étain, pour lesquels il arrive à la même composition que M. H. Rose. Parmi les autres phosphites, dont il eût été si important de suivre l'étude, M. Wurtz ne cite que celui de cuivre, dont la décomposition n'est point favorable à son hypothèse.

Les combinaisons oxygénées du phosphore réclament aujourd'hui un travail d'ensemble aussi bien que celles du soufre, et les phosphates en particulier, sur lesquels on règle bien à tort l'idée qu'on se fait aujourd'hui des constitutions salines, auraient besoin d'un nouvel examen.

33. — Action de l'eau sur les chlorures métalliques; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 439).

Cet article a pour objet de rapprocher plusieurs réactions qui montrent qu'il n'est pas aussi facile de décomposer certains chlorures métalliques que les oxysels des mêmes métaux ; en d'autres termes les chlorures ne partagent pas toujours entièrement les propriétés des oxysels qui leur correspondent. M. H. Rose prend pour exemple le bichlorure de mercure et rappelle à ce sujet l'action des carbonates et bicarbonates alcalins.

M. Millon est arrivé à des résultats tout à fait semblables en invoquant les mêmes réactions et en étudiant dans les plus grands détails toutes les combinaisons mercurielles. Nous mentionnerons cependant la réaction du protoxyde de fer sur laquelle insiste M. H. Rose. Il fait remarquer que ce sel n'altère en rien le bichlorure de mercure, tandis qu'il agit même à froid sur le nitrate et le sulfate mercuriques. M. H. Rose examine du même point de vue le protochlorure de mercure ainsi que les sels d'argent, de palladium et de platine.

Le protochlorure résiste aussi bien que le sublimé au sulfate ferreux; mais chose remarquable, les deux solutions réunies des chlorures mercurique et platinique subissent l'action réductrice du sel de fer. M. H. Rose rappelle que Chenevix a fait une remarque analogue, qui, comme on le sait, l'avait conduit à considérer le platine comme une combinaison de palladium et de mercure.

34. — Note sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique; par M. Maumené (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 311).

Lorsque l'acide sulfurique concentré agit sur le cuivre métallique pour produire l'acide sulfureux, il se fait en même temps une matière noire, pulvérulente, que précède une matière brune de couleur moins foncée.

M. Maumené a recueilli ces différents produits et les a analysés.

Le premier dépôt brun est du sulfure cuivreux Cu^2S; il est extrêmement oxydable et doit être lavé dans une atmosphère d'acide carbonique; à ce sulfure succède sa combinaison avec le bioxyde de cuivre : $2(Cu^2S), CuO$, et ensuite vient CuS, CuO qui constitue le produit final.

Ces trois termes ne peuvent s'isoler nettement, mais en arrêtant l'opération à des moments de plus en plus avancés, on reconnaît que la composition du produit brun, puis noir, est en rapport avec les modifications successives qui viennent d'être indiquées.

Le plomb paraît fournir aussi un oxydosulfure analogue, mais le bismuth, l'étain, l'antimoine, l'arsenic ne produisent rien de semblable.

35. — Action des sulfures métalliques naturels sur les sels de mercure, d'argent, de platine et d'or; par M. Crosnier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 217).

Certains sulfures métalliques, simples ou multiples, mis en contact avec les dissolutions des métaux peu avides d'oxygène, se comportent à leur égard comme des métaux supérieurs. Ainsi, ces sulfures précipitent l'or, le platine, l'argent, le mercure, de leurs solutions salines, comme feraient le fer et le zinc. La précipitation peut être complète, et le métal prend quelquefois la forme cristalline, tandis qu'il se dissout une quantité correspondante des métaux, du soufre, ou du sulfure lui-même.

36. — Recherches sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien; par M. Isidore Pierre (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 239).—**Observations de M. Graham sur le même sujet** (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 289).

Nous avons déjà fait connaître (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 143) le résultat de quelques déshydratations entreprises par M. Isidore Pierre, sur plusieurs sels doubles de la série magnésienne. Dans une nouvelle publication de son travail, l'auteur a ajouté aux sels qu'il avait examinés, le sulfate de cuivre, le sulfate double de cuivre et de potasse, le sulfate de nickel, le sulfate double de nickel et de potasse, le sulfate double de zinc et de nickel; enfin, le sulfate double de manganèse et de potasse.

Voici des détails sur les différents résultats qu'il a obtenus.

Le sulfate de cuivre cristallisé au-dessus de 25°, renferme SO^3, CuO, 5HO; cette conclusion n'a rien de nouveau. En fractionnant la déshydratation, M. Pierre aurait reconnu que le sulfate de cuivre perd d'abord 4 équivalents d'eau.

Le sulfate double de cuivre et de potasse contiendrait

$$SO^3, KO + SO^3, CuO, 7HO.$$

Cette composition est différente de celle que M. Graham indique

$$SO^3, KO + SO^3, CuO, 6HO.$$

Mais M. Pierre manque d'exactitude sur ce point, ainsi que sur le sulfate double de zinc et de potasse. M. Graham est revenu lui-même sur l'analyse de ce dernier sel, depuis la communication de M. Pierre; et il assure de nouveau que le sulfate double de zinc et de potasse ne contient que 6 équivalents d'eau. Quant à l'analyse du sulfate double de cuivre et de potasse, elle a été reprise au laboratoire de M. Fownes, et la formule de M. Pierre se trouve tout à fait repoussée : ce sel doit conserver la formule qui lui a été assignée par M. Graham.

$$SO^3, KO + SO^3, CuO, 6HO.$$

M. Pierre représente le sulfate de nickel cristallisé au-dessus de 15° par SO^3, NiO, 6HO; M. Mitscherlich avait trouvé 7 équivalents d'eau : M. Pierre suppose que M. Mitscherlich a analysé un sulfate cristallisé au-dessous de 15°.

Le sulfate double de potasse et de nickel contient

$$SO^3, KO + SO^3, NiO, 6HO.$$

Le sulfate double de nickel et de zinc aurait une composition très-intéressante ; il se formerait par l'union des deux sels conservant toute leur eau, et se représenterait par :

$$SO^3, ZnO, 7HO + SO^3, NiO, 6HO.$$

Enfin, le sulfate double de manganèse et de potasse ne retient que 4 équivalents d'eau, et se représente ainsi par :

$$SO^3, KO + SO^3, MnO, 4HO.$$

Nous ne saurions trop insister sur la nécessité de ne point étudier à demi l'hydratation d'un sel simple ou double ; il faut en observer la cristallisation à toutes les températures, et ne pas faire varier les moyens lorsque les recherches ont pour objet de contrôler. Il est rare qu'une seule déshydratation donne des éclaircissements suffisants : et comment d'ailleurs, avec une seule analyse, mettre en doute les résultats obtenus par d'autres chimistes ?

La déshydratation complète ne devrait pas être non plus séparée de la déshydratation fractionnée, et celle-ci doit être soigneusement recherchée en suivant progressivement l'application de la chaleur. Les résultats analytiques se confirment alors les uns par les autres, et éloignent les chances d'erreur, en même temps qu'ils préparent une base large et solide pour les discussions d'hydratation.

La facilité apparente de ces recherches où tout semble se réduire à enlever l'eau par la chaleur, et l'importance générale qui s'y décèle pourtant, aux yeux de tous les chimistes intelligents, sont deux causes qui conduisent à ce champ d'investigation nouvelle, un grand nombre de travailleurs. Mais comme les résultats prompts et faciles sont presque toujours inséparables des résultats laborieusement acquis, il est bien à craindre qu'on se borne aux premiers et qu'on néglige ou ne traite trop légèrement les autres. Cependant, tout se tient dans cette question importante, et l'œuvre incomplète ou inexacte sera une œuvre inutile ou dangereuse. Il ne conviendrait pas sans doute de se laisser décourager par les chances de quelques erreurs. On sait que M. Graham, qui corrige

aujourd'hui M. Pierre, a payé son tribut aux difficultés du sujet. Il faut espérer que l'école faite par un chimiste aussi recommandable et aussi soigneux que M. Isidore Pierre, profitera à ceux qui s'engageront dans la même voie.

37. — Moyen de reconnaître la présence des carbonates alcalins dans les bicarbonates; par M. Cottereau fils (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 3).

M. Chevalier a proposé de distinguer le sucre de fécule par la coloration qu'il prend au contact de la potasse bouillante, tandis que le sucre de canne ne se colore pas. M. Cottereau a reconnu que tous les alcalis y compris l'ammoniaque produisaient les mêmes colorations; leurs carbonates sont dans le même cas; mais dans les mêmes circonstances les bicarbonates n'agissent pas. M. Cottereau pense que cette différence est suffisante pour qu'on distingue le mélange du carbonate au bicarbonate. Dans tous les cas l'expérience ne réussit qu'à l'aide de la chaleur.

38. — Préparation de l'iodure de potassium par l'iodure de zinc; par M. Otto Eder (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 18).

L'auteur propose de former d'abord de l'iodure de zinc de la même façon que l'iodure de fer ; mais il fait remarquer que l'iode doit être ajouté peu à peu au zinc métallique recouvert d'une grande quantité d'eau, autrement il se fait un dégagement d'hydrogène très-considérable et l'on forme un oxyiodure de zinc insoluble.

Lorsque l'iodure de zinc est produit, on précipite, comme avec l'iodure de fer, par le carbonate de potasse.

39. — Note sur la solubilité des hydrates d'oxyde de fer, de cuivre et de cobalt dans la lessive de potasse; par M. Voelker (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LIX, p. 34).

M. Voelker a constaté que l'oxyde de fer récemment précipité, se dissout en petite quantité dans une lessive de potasse très-concentrée et exempte de carbonate.

Pour séparer l'alumine de l'oxyde de fer, il est donc convenable d'employer une solution modérément concentrée, une trop faible ne dissolvant qu'imparfaitement l'alumine, une trop forte attaquant l'oxyde de fer.

Les oxydes de cuivre et de cobalt considérés comme insolubles

dans la potasse concentrée s'y dissolvent cependant en quantité notable, même en évitant la présence des matières organiques.

La solution d'oxyde de cuivre dans la potasse peut être étendue de beaucoup d'eau sans déposer de cuivre. Cette solution évaporée jusqu'à siccité, laisse une masse bleue soluble dans l'eau avec une belle teinte verte. Le chlore dirigé dans la solution d'oxyde de cuivre, la colore en vert foncé; dès que toute la potasse est saturée de chlore, la combinaison se décompose et il se sépare de l'oxyde de cuivre avec dégagement de gaz.

40.—Phénomène de combustion dans la décomposition du nitrate de potasse par le soufre ou le charbon; par M. Boettger (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 49).

En chauffant dans un ballon mince sur une lampe à double courant 1 à 2 onces de salpêtre jusqu'à ce qu'il commence à dégager de l'oxygène, et jetant alors sur cette masse fluide un morceau de soufre de la grosseur d'un pois, il se produit une lumière d'un blanc éblouissant qui dure jusqu'à ce que le salpêtre se soit changé en sulfate de potasse. Si au lieu de soufre on y jette du charbon de bois parfaitement sec et en très-petits morceaux, ces morceaux, là où ils sont en contact avec le salpêtre, deviennent vivement incandescents et sautillent de tous côtés dans le ballon.

Si au lieu de nitrate de potasse on fond du nitrate de soude, l'opération s'effectue le mieux dans un creuset de porcelaine et le phénomène de combustion se manifeste avec une lumière jaune.

41. — Préparation du métaphosphate de soude; par M. Jamieson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 350).

On calcine le phosphate de soude PhO^5, $2NaO + HO$ avec son poids de sel ammoniac : il se dégage du sel ammoniac tandis qu'il reste un mélange salin composé de chlorure de sodium et de métaphosphate de soude. On sépare ces deux sels en les faisant bouillir avec de l'alcool étendu de son volume d'eau. Le métaphosphate reste indissous; on le lave, le dessèche et le fond dans une capsule de platine. L'addition du sel ammoniac fait passer la moitié de la soude à l'état de chlorure de sodium.

42. — Formation et préparation de l'hyposulfite de soude; par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 20).

L'acide sulfureux anhydre ne réagit pas sur le sulfure de sodium

sec; mais si le sel alcalin est humecté avec 20 pour 100 de son poids d'eau, l'absorption du gaz sulfureux est rapide, et si le sulfure retient encore un peu de charbon, l'action est très-vive. La température ne doit pas être assez forte pour fondre le sulfure : il suffit qu'il soit ramolli.

Pendant la réaction, la température s'élève, il se produit de l'eau, de l'hydrogène sulfuré se dégage et du soufre se volatilise. Si l'on s'arrête avant que l'acide sulfureux soit en excès, lorsque l'hydrogène sulfuré se dégage encore, on obtient une quantité considérable d'hyposulfite mélangé d'un peu de sulfure. Mais si le courant d'acide sulfureux dure jusqu'à ce que toute odeur d'hydrogène sulfuré ait disparu, on obtient par l'eau une solution incolore tout à fait exempte de sulfure de sodium, mais qui par l'accès de l'air, se convertit rapidement en sulfite et sulfate.

M. Anthon a constaté que le sulfure augmente de 70 pour 100 de son poids. Lorsque sa proportion n'est pas très-forte, il suffit d'un quart d'heure pour effectuer la transformation, et il conseille ce procédé pour obtenir l'hyposulfite de soude employé dans le daguerréotype.

43. — Sulfate de chaux ; par M. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 937).

Ce sel contient 2 équivalents d'eau :

$$SO^3, HO + CaO, HO.$$

Suivant M. Graham, il ne perd rien à 100 degrés et devient anhydre à 130.

Les résultats généraux d'hydratation obtenus dans un nouvel examen apportent des changements notables à cette indication.

Le sulfate de chaux, quels que fussent sa forme, son origine et son mode de formation, a constamment supporté une première perte variant de 15 à 17 pour 100. Cette quantité représente 1 équivalent d'eau et demi. Son élimination est parfaitement tranchée et ne peut se confondre avec la perte d'eau totale, qui varie de 20 à 22 pour 100, et correspond à 2 équivalents d'eau.

Voici maintenant les détails de l'expérience :

1. — *Sulfate de chaux artificiel précipité à froid par la double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de zinc; desséché au-dessus de l'acide sulfurique jusqu'à ce que le poids demeure invariable.*

Il a perdu 17,00 pour 100.

La perte n'augmente plus en prolongeant l'action de la température 80 à 85 degrés durant sept heures.

Le même sulfate complétement déshydraté perd 22 pour 100.

II. — *Sulfate de chaux artificiel précipité, obtenu dans des liqueurs bouillantes, par la double décomposition du chlorure de calcium et du sulfate de zinc.*

Perte de 80 à 85 degrés = 15,71 pour 100.

Le poids reste ensuite invariable à la même température. La perte totale est de 20,87 pour 100.

III. — *Plâtre gâché.*

Perte de 80 à 85 = 16,22 pour 100.
Perte totale = 20,39 pour 100.

IV. — *Sulfate de chaux précipité; dissous ensuite dans l'acide hydrochlorique où il cristallise en fer de lance.*

Il est exposé durant quinze heures de 80 à 85 degrés sans rien perdre de son poids.

La perte d'eau ne s'établit qu'à 105 degrés, elle est de 15,38 pour 100.

La chaleur est ensuite maintenue à 105 degrés pendant quatre heures sans diminution dans le poids.

La perte totale est de 20,78 pour 100.

V. — *Sulfate de chaux de Montmartre, cristallisé en fer de lance.*

Aucune perte de 80 à 85 degrés.
Perte à 105° = 15,37 pour 100.
Perte totale 20,78 .

VI. — *Sulfate de chaux fibreux.*

Il est exposé pendant quinze heures à 85 degrés sans changer de poids.

Perte à 105° = 17,60 pour 100.

Le sel est ensuite exposé durant douze heures à 105 degrés sans que la perte d'eau augmente d'un seul milligramme.

La perte totale est de 22,62 pour 100.

VII. — *Albâtre de Volter.*

Pas de perte de 80 à 85 degrés.

A 110 degrés, perte = 15,61 pour 100.

Le tube est ensuite maintenu plusieurs heures à 110 degrés sans varier.

La perte totale est de 20,83 pour 100.

VIII. — *Gypse en neige.*

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110° = 15,57 pour 100.

Le tube est ensuite maintenu plusieurs heures à 110 degrés sans rien perdre.

Perte totale = 21,27 pour 100.

IX. — *Gypse fibreux d'Amérique.*

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110 degrés 15,41 pour 100.

Le poids ne varie plus à 110 degrés.

Perte d'eau totale = 20,59.

X. — *Gypse prismatique de Sicile.*

Pas de perte à 85 degrés.

Perte à 110 degrés = 15,58 pour 100.

Le poids reste ensuite invariable à 110 degrés.

Perte d'eau totale = 20,34 pour 100.

En résumant les résultats analytiques : tous les sulfates de chaux naturels retiennent leur eau d'hydratation à 85° et ne la perdent que de 105 à 110°.

Le sulfate de chaux artificiel cristallisé dans l'acide hydrochlorique est aussi dans le même cas ; le sulfate de chaux artificiel, au contraire, lorsqu'il est précipité à froid ou à chaud, perd les $\frac{3}{4}$ de son eau d'hydratation à la température de 80 à 85 degrés. Le plâtre gâché se déshydrate aussi à cette température inférieure.

On voit que tous les sulfates de chaux supportent une perte d'eau fractionnée, et que le second état d'hydratation doit s'exprimer par :

$$2(SO^3), HO + 2CaO.$$

Le dernier quart d'eau d'hydratation ne s'enlève que très-lentement si l'on ne porte point la chaleur jusqu'au voisinage de 200 à 300 degrés ; à 125 et 145 degrés, on ne sépare que des traces d'eau

en plusieurs heures. Cette résistance est certainement très-favorable à la cuisson du plâtre destiné aux constructions; elle prévient, même avec une température un peu forte, la déshydratation complète, après laquelle le plâtre ne se gâche plus.

Cette même méthode d'examen appliquée aux chaux anhydres sulfatées, dans lesquelles on retrouve quelques centièmes d'eau, a permis de reconnaître qu'elles perdent leur eau par portions fractionnées.

Un échantillon d'anhydrite lamellaire de New-Jersey, que M. Dufrénoy avait eu la bonté de mettre à la disposition de M. Millon (tous les minéraux précédents provenaient aussi de l'École des mines), a perdu 3,65 pour 100 d'eau.

Cette quantité aurait pu appartenir au dernier quart d'eau, ce qui eût été l'indice de la déshydratation partielle d'un gypse primitif par le fait d'une température limitée de 105 à 125°; mais il n'en fut pas ainsi : les 3,65 pour 100 d'eau furent éliminés par fractions distinctes. La première perte se fit à 105° et fut de 2,89 pour 100. Le poids resta ensuite invariable, malgré l'application très-prolongée de la chaleur, au même degré. Le reste de l'eau 0,76 pour 100 ne s'enleva qu'à une température plus haute.

Ainsi l'eau de l'anhydrite a été enlevée absolument comme le serait celle du plâtre gâché : elle a certainement été reprise à l'atmosphère par un sulfate de chaux primitivement anhydre, et cette donnée confirme l'examen qu'on a fait à la loupe des parties opaques de cette roche, lesquelles se dessinent en petits cristaux de chaux sulfatée de la variété trapézienne.

La première idée de différences analogues à celles qui viennent d'être signalées entre le sulfate de chaux précipité et le sulfate de chaux cristallisé doit peut-être se reporter à un travail de Withering (*Transactions philosophiques*, 1784). Il avait reconnu que le carbonate de baryte artificiel se distingue du carbonate de baryte natif par l'action de la chaleur. Celle-ci agissait plus facilement sur le carbonate artificiel et en chassait l'acide carbonique, tandis que le carbonate naturel résistait. Mais cette différence fut attribuée à l'eau, et cette explication amena les expériences de Priestley, qui décomposa le carbonate de baryte naturel dans un courant de vapeur d'eau; puis celles de Clément et Désormes, qui remplaçaient l'eau par un courant d'air, et arrivaient au même résultat.

Des expériences très-précises de MM. Descloizeaux et Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XIII, p. 425) sur

deux barytocalcites, démontrent que ce minéral, qui offrait une résistance extraordinaire à l'action de la chaleur, cédait au contraire facilement son acide carbonique à la calcination si, après l'avoir dissous dans un acide, on précipitait les deux bases à l'état de carbonates.

M. Pelouze, au sujet d'une note sur l'acide hypochloreux, présenta quelques observations générales sur les mêmes corps considérés à l'état amorphe et à l'état cristallisé; il citait trois faits qui lui auraient appartenu en propre : 1° la décomposition comparative de l'oxyde jaune et de l'oxyde rouge de mercure; 2° celle de la craie et du spath d'Islande; 3° enfin celle du bioxyde de manganèse amorphe et cristallisé. Mais le premier de ces faits est inexact. M. Gay-Lussac a nié le second aussi bien que le premier, et le troisième aurait peut-être, comme les deux autres, besoin d'être revu.

44. — Solubilité comparative du sulfate de chaux dans l'eau distillée et dans l'eau chargée de sel marin, par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 363).

Du gypse artificiel bien pur, abandonné pendant six mois, et fréquemment agité dans une même quantité d'eau distillée et d'eau saturée de sel marin, se dissout très-inégalement. L'eau distillée prend $\frac{1}{438}$ de sulfate de chaux, et l'eau salée $\frac{1}{122}$.

45. — Sur les avantages du bicarbonate de chaux, et les inconvénients des autres sels calcaires contenus dans les eaux ordinaires ou potables; par M. A. Dupasquier (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 339).

Au sujet d'une communication très-importante de M. Boussingault sur l'influence des sels calcaires dans la nutrition, M. Dupasquier a rappelé qu'il avait reconnu déjà et publié que le bicarbonate de chaux doit être mis au nombre des sels qui ne nuisent point aux eaux potables.

Cette circonstance a engagé M. Dupasquier à signaler de nouveau un réactif propre à faire reconnaître le bicarbonate de chaux dissous dans l'eau.

On prépare soit à froid, soit à chaud, une teinture alcoolique de bois de campêche présentant une nuance jaunâtre. Quand ce bois est d'un rouge foncé, il est altéré par l'air ou par l'humidité, et n'est plus propre à fournir un bon réactif. L'alcool doit être assez

chargé de matière colorante pour présenter une nuance brunâtre foncée.

On emploie ce réactif en en versant trois ou quatre gouttes dans un verre d'eau ; si l'eau contient la moindre trace de bicarbonate de chaux, elle prend une belle couleur violette. La nuance est d'autant plus foncée que la proportion de bicarbonate est plus considérable. Dans l'eau distillée, soit pure, soit additionnée d'une solution d'un sel calcaire autre que le bicarbonate, le réactif ne communique qu'une faible couleur jaune. Le même effet a lieu si l'on essaye de l'eau qui contenait du bicarbonate de chaux, mais qu'on a fait bouillir assez longtemps pour précipiter ce sel d'une manière complète. On obtient encore le même résultat en saturant le bicarbonate de chaux par quelques gouttes d'un acide quelconque. Le bicarbonate de chaux, en effet, agit seul sur la matière colorante (l'hématine), à la manière des alcalis.

On peut objecter contre l'emploi de ce réactif que les carbonates de soude et de potasse peuvent déterminer la même réaction que le carbonate calcaire ; mais personne n'ignore que ces sels n'existent pas dans les eaux potables ; du reste, s'il se rencontrait un cas où l'on pût avoir quelque doute à cet égard, il suffirait, pour le faire disparaître, de faire bouillir de l'eau de manière à précipiter le bicarbonate de chaux. L'eau, essayée ensuite, deviendrait jaune par le réactif, si elle ne contenait primitivement que du carbonate calcaire ; elle prendrait au contraire une nuance violette si elle tenait en outre un carbonate alcalin en solution.

46. — Constitution chimique des carbonates hydromagnésiens; par M. Th. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 376).

M. Scheerer a cherché à appliquer aux carbonates hydromagnésiens les idées qu'il a développées sur l'équivalence isomorphique de 3HO et de MgO.

Cette note ne renferme aucune analyse nouvelle : nous la mentionnons parce qu'elle donne un relevé des nombres obtenus par plusieurs chimistes dans l'étude des carbonates si nombreux de magnésie. Nous ferons observer cependant que des analyses récentes (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 70) ne s'y trouvent pas comprises.

Il y a suivant l'auteur six classes de carbonates hydromagnésiens.

1° ..... CO^2, 3MgO, 3HO
2° ..... $3CO^2$, 4MgO, 4HO
3° ..... $4CO^2$, 5MgO, 5HO
4° ..... CO^2, MgO, 3HO
5° ..... CO^2, MgO, 5HO

6° Les différents produits désignés sous le nom de magnésie blanche et qu'on peut considérer soit comme des mélanges, soit comme des combinaisons des cinq premières classes.

Il faut y ajouter encore :

7° ..... CO^2, MgO, 4HO

8° ..... CO^2, MgO, 2HO $\frac{HO}{2}$

9° ..... $2CO^2$, 3MgO, HO.

Voici les résultats analytiques que M. Scheerer rappelle.

PREMIER GROUPE.

		CO^2	MgO	HO
I.	Hydrocarbonate analysé par M. Fritzsche.....	32,67	47,23	20,10
II.	Magnésie blanche analysée par M. Kirwan.....	34,00	45,00	21,00
III.	Magnésie blanche (Klaproth)..	33,00	40,00	27,00
IV.	Magnésie blanche (Bucholz)...	32,00	33,00	35,00
V.	Hydrocarbonate (Soubeiran)..	31,50	29,58	38,29
VI.	Id. (Berzelius)..	31,50	29,60	38,90
VII.	Id. (Bucholz)..	30,00	30,00	40,00

M. Scheerer fait voir que, dans ce premier groupe, on peut, en convertissant l'eau en magnésie, suivant leurs relations isomorphiques, trouver que ces sels de composition si diverse, offrent tous une constitution analogue. En augmentant ainsi l'oxygène de la magnésie du tiers de l'oxygène contenu dans l'eau, les rapports avec l'oxygène de l'acide carbonique deviennent presque constants :

23, 33, 23, 38.

Ce qui s'accorderait avec la formule générale

CO^2, 2MgO.

En admettant les bases magnésiennes 3MgO et MgO, 6HO, que l'on retrouve constamment dans les sels magnésiens, on exprimerait également bien toutes les formules précédentes par $2CO^2$, 3MgO, bicarbonate trimagnésique uni à CO^2, MgO, 6HO, carbonate hydromagnésique.

Dans le deuxième groupe, M. Scheerer range plusieurs sels qui se séparent des précédents et semblent se rattacher tous à une seule formule ;

$$3CO^2, 4MgO, 4HO$$

et qui peut se traduire par :

$$2CO^2, 3MgO + CO^2, MgO, 4HO.$$

Les nombres de ces analyses sont les suivants :

		CO^2	MgO	HO
I.	Hydrocarbonate (Trolle-Wachtmeister)	37,66	43,39	18,95
II.	Id. (Berzelius)	35,70	44,58	19,72
III.	Id. (Kobell)	36,13	44,12	19,75
IV.	Id. (Berzelius)	36,47	43,16	20,37
V.	Id. Id.	36,40	43,20	20,40
VI.	Id. Id.	36,50	42,80	20,70
VII.	Id. Id.	37,00	42,24	20,76
VIII.	Id. (Butini)	36,00	43,00	21,00
IX.	Magnésie blanche (Fritzsche)	36,22	42,10	21,68
X.	Id. (Bucholz)	35,00	42,00	23,00

L'auteur termine par l'indication de quatre autres sels qui ont donné à l'analyse :

		CO^2	MgO	HO
I.	Carbonate de magnésie hydraté (Fritzsche)	25,39	23,70	50,91
II.	Magnésie blanche (Bergman)	25,00	45,00	30,00
III.	Id. (Berzelius)	30,25	36,40	33,35
IV.	Id. (Fourcroy)	48,00	40,00	12,00

Ce qui s'accorde avec les formules :

I. $2CO^2$, 4MgO, 4HO
II. $2CO^2$, 4MgO, 6HO
III. $3CO^2$, 4MgO, 8HO
IV. CO^2, 3MgO, HO

Il est inutile d'insister, pour démontrer que toutes ces formules s'expliquent par les bases magnésiennes reconnues dans les différents sels de magnésie :

$$3MgO$$
$$MgO, 6HO$$
$$MgO, 4HO$$
$$MgO, HO.$$

La formule de M. Scheerer est au contraire inapplicable au plus grand nombre. De nouvelles analyses seraient certainement nécessaires pour fixer ces compositions d'une manière définitive.

47. — Note sur l'arséniate d'ammoniaque et de magnésie bibasique, correspondant au phosphate bibasique des mêmes bases, et sur ses applications ; par M. Levol (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 501).

L'arséniate d'ammoniaque et de magnésie bibasique n'avait pas encore été analysé ; M. Levol a reconnu que sa composition était exactement correspondante à celle du phosphate ; il se représente aussi par :

$$2AzH^3, 2MgO, AsO^5 + 10HO.$$

On obtient ce sel comme le phosphate correspondant, c'est-à-dire en versant un sel double ammoniacomagnésique soluble dans la liqueur contenant l'acide arsénique, après l'avoir préalablement rendue ammoniacale ; comme le phosphate il paraît seulement après quelques instants, à moins que l'on n'agite ; il se dépose de même sous forme de très-petits cristaux sur les parois des vases ; son insolubilité peut aussi être comparée à celle du phosphate : une partie d'acide arsénique, étendue de 56818 parties d'eau ammoniacale, a été rendue sensible peu de temps après l'addition de quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfate ammoniacomagnésique ; enfin il serait difficile de citer deux sels plus exactement comparables l'un à l'autre que le phosphate et l'arséniate dont il s'agit.

M. Levol a fait l'application du nouveau sel dans un cas fort épineux d'analyse chimique, celui de la séparation quantitative des acides arsénique et arsénieux, ce dernier acide ne formant point de sel double insoluble avec l'ammoniaque et la magnésie. Lorsqu'on a

recueilli le précipité, on le dessèche, puis on le calcine jusqu'au rouge, en le tenant alors avec soin à l'abri de toute influence réductrice; il reste $2MgO, AsO^5 = 55,74$ pour 100 du poids du nouveau sel, lesquels représentent 41,02 d'acide arsénique.

48. — Recherches sur la solubilité de l'alumine dans l'eau ammoniacale; par MM. Malaguti et Durocher (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 421).

L'alumine n'est pas entièrement précipitée de ses dissolutions par l'ammoniaque; et l'addition des sels ammoniacaux facilite la précipitation de cette terre : mais jusqu'à quel point l'alumine reste-t-elle dissoute dans une eau ammoniacale? En quelle proportion? Quel est le degré d'influence des sels ammoniacaux principalement usités? Ce sont autant de points qui restaient indéterminés et que MM. Malaguti et Durocher ont fixés, en procédant suivant l'analyse la plus rigoureuse et la plus patiente.

Ils se sont résumés en assurant :

1° Que si l'on emploie l'ammoniaque pour précipiter l'alumine en l'absence des sels ammoniacaux, il peut en rester une proportion *très-considérable* dans la dissolution;

2° Que la quantité des sels ammoniacaux nécessaires pour donner lieu à une précipitation complète de l'alumine doit être d'autant plus forte, que le *volume* de la dissolution et celui de l'ammoniaque sont plus grands;

3° Que même en l'absence de sels ammoniacaux, l'alumine peut être *précipitée entièrement* de ses dissolutions, quel qu'en soit le volume et quelle que soit la quantité d'ammoniaque qu'elles renferment, mais à la condition de laisser s'écouler un temps suffisant entre le moment de la précipitation et celui de la filtration; bien entendu que le liquide se trouve à l'abri du contact de l'air;

4° Que le réactif le plus approprié pour obtenir une précipitation complète de l'alumine, sans avoir à se préoccuper du volume de la dissolution, de l'absence des sels ammoniacaux et du temps écoulé, est le *sulfure d'ammonium.*

Il sera difficile de revenir, après l'étude que MM. Malaguti et Durocher ont faite des moindres circonstances, sur ce fait si important pour l'analyse des minéraux.

49. — Méthode pour rechercher l'alumine; par M. Nesbitt (*Philosophical Magazine*, vol. XXIX, p. 145).

Cette méthode est basée sur l'insolubilité du phosphate d'alumine dans l'acide acétique.

Le fer et l'alumine des substances à analyser sont précipités par une quantité suffisante de phosphate de soude, après addition d'acétate d'ammoniaque et d'acide acétique. Traité par une solution de potasse caustique pure, le précipité est porté à l'ébullition; le phosphate d'alumine se dissout et doit être de nouveau précipité en ajoutant de l'acétate d'ammoniaque et de l'acide acétique.

Ce moyen est assez sensible pour constater la présence de l'alumine dans certains cas où les réactifs habituels sont insuffisants. C'est ainsi que, dans la potasse du commerce, M. Nesbitt a trouvé des traces d'alumine.

50. — Existence de terres nouvelles dans l'eudialyte; par M. Svanberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 309).

MM. Svanberg et Norlin ont déjà annoncé (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 126) que la zircone se trouve mélangée avec plusieurs oxydes terreux doués d'une très-grande analogie.

M. Svanberg revient sur ce sujet mais sans fournir des données bien positives; il a trouvé que la zircone de l'eudialyte contient outre l'oxyde cérique et les autres oxydes qui accompagnent ce dernier, deux autres oxydes ou terres, auxquels il n'a pas encore donné de noms, et dont l'un à la première vue ressemble à l'yttria; il en diffère cependant, en ce que le poids atomique est plus faible, en ce qu'il forme des sels basiques avec l'acide sulfurique dont les proportions prouvent que l'oxyde est de la forme RO^3 et qui sont RO^3, $3SO^3$; RO^3, SO^3, et $3RO^3$, SO^3, et enfin en ce que le sulfate double formé avec la potasse est doué d'une grande solubilité dans l'eau.

Le second est un oxyde jaune, qui devient incolore quand il se suroxyde. Les propriétés de cet oxyde n'ont pu être déterminées jusqu'à présent que très-imparfaitement, vu la petite quantité dont on a pu disposer.

51. — Mémoire sur un moyen de précipiter le fer, le manganèse et le nickel de leurs dissolutions, à l'état métallique; par M. Poumarède (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 948).

En traitant des dissolutions très-concentrées de sulfate de sesqui-

oxyde de fer par du zinc ordinaire ou distillé, M. Poumarède a reconnu que non-seulement le fer était ramené au minimum d'oxydation, mais qu'il était réduit à l'état métallique. Le fer prend l'aspect de paillettes brillantes qui persistent à moins que les liqueurs ne soient affaiblies et qu'on n'agite fréquemment le liquide où elles se forment.

Le métal ainsi obtenu perd un peu de son brillant par la dessiccation; mais il jouit de toutes les propriétés du fer ordinaire, décompose l'eau sous l'influence des acides et brûle avec une flamme fuligineuse sur du papier.

On ne précipite ainsi que le quart du fer contenu dans le sesquisulfate :

$$2Fe^2O^3 + 6SO^3 + 3Zn = 3(SO^3, ZnO) + 3(SO^3, FeO) + Fe.$$

Pour obtenir une nouvelle précipitation il faudrait suroxyder le fer ramené à l'état de protoxyde.

L'auteur assure qu'il est parvenu à précipiter le nickel et le manganèse de leurs dissolutions salines et que *les sels d'aluminium donnent des résultats qui ne sauraient être complétement isolés de ces derniers.*

52. — Sur la teinte rouge du sulfate de protoxyde de manganèse; par M. A. Voelker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 27).

La coloration du protosulfate de manganèse paraît tenir en partie à du cobalt que l'on peut séparer en ajoutant de l'hydrosulfate d'ammoniaque tant qu'il se fait un précipité noir. Néanmoins le sel reste toujours un peu rose, ce qui tient sans doute à une suroxydation, car un courant d'acide sulfureux rend la liqueur tout à fait incolore.

53.—Note sur les sulfures de manganèse; par M. A. Voelker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 35).

Quand on chauffe dans un creuset du sulfate anhydre d'oxyde de manganèse avec $\frac{1}{5}$ de noir de fumée et trois fois son poids de carbonate de potasse et de soufre, d'abord à une douce chaleur et ensuite jusqu'au rouge, on obtient après le refroidissement une masse qui, traitée par l'eau pour enlever le sulfure de potassium, donne de grandes croûtes cristallines rouge foncé qui se laissent détacher en feuilles minces, à la façon du mica.

On obtient également cette combinaison en employant le peroxyde de manganèse ou le carbonate de manganèse purs. Un grand excès de sulfure de potassium est favorable à la réaction.

Humides, ces lames cristallines s'oxydent très-facilement à l'air et deviennent d'un noir mat; desséchées, au contraire, elles se conservent bien. Elles sont à peu près insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et détonent fortement avec le salpêtre.

Les acides, et même l'acide acétique étendu, les dissolvent complétement en dégageant beaucoup d'hydrogène sulfuré. Chauffées sur une lame de platine, elles se recouvrent d'une couche verte (oxysulfure) qui préserve l'intérieur d'une plus complète oxydation. Lavées sur le filtre avec de l'eau aérée, elles se décomposent peu à peu; l'eau dissout alors du sulfate de potasse, du sulfure de potassium et de l'hyposulfite d'oxyde de manganèse; le résidu consiste en soufre et oxyde de manganèse. L'eau de lavage possède une réaction alcaline; les acides étendus en dégagent de l'hydrogène sulfuré en même temps qu'ils séparent du soufre.

La grande oxydabilité de cette combinaison en rend l'analyse difficile; cependant, les nombres obtenus par M. Voelker s'accordent assez bien avec la formule :

$$3MnS + KS.$$

Le sulfure de manganèse et de sodium s'obtient comme le sulfure précédent, en remplaçant le carbonate de potasse par celui de soude : ce sel en cristaux aciculaires, rouges clairs et brillants, absorbe l'oxygène avec tant d'énergie, qu'il s'enflamme souvent de lui-même et se consume comme un pyrophore, lorsqu'on essaye de le dessécher sur l'acide sulfurique.

Sa formule se représente par :

$$3MnS + NaS.$$

On considère *le sulfure de manganèse rose*, tantôt comme un sulfure hydraté de manganèse, tantôt comme une combinaison d'oxyde de manganèse et d'hydrogène sulfuré : combinaison qui devrait donner 17, 09 pour 100 d'eau.

Le sulfure de manganèse, précipité de l'oxydule de manganèse par le sulfure d'ammonium, ne peut être amené à l'état sec sans décomposition. Aussi M. Voelker a-t-il examiné le sulfure obtenu en

faisant passer du gaz hydrogène sulfuré dans une solution neutre d'acétate de manganèse. Ce sulfure a une belle teinte rouge, se lave sans altération sensible, et séché avec soin, ne change point de couleur. Il se dissout avec dépôt de soufre dans les acides les plus faibles.

La couleur de ce sel était fort riche et d'un rouge intense, comme celle du minium, quand la précipitation par l'hydrogène sulfuré s'effectuait au soleil.

En cherchant à déterminer l'eau de ce sel par la simple calcination, il perdit une quantité notable de soufre ; il fut donc nécessaire de calciner le sulfure avec du carbonate de plomb anhydre, et de recueillir l'eau dans un tube garni de chlorure de calcium.

Voici les nombres fournis par deux échantillons différents. Le premier un peu plus foncé que le second :

Manganèse.	65,45	65,09
Soufre.....	37,68	38,33
Eau.....	2,08	2,44

Ce sulfure n'est pas entièrement insoluble dans l'eau ni dans le sulfure d'ammonium. Il possède une réaction alcaline.

En calcinant des cristaux d'hydrate d'oxyde de manganèse (*manganite*) dans une atmosphère de sulfure de carbone, les cristaux se transforment totalement en un sulfure de manganèse pseudomorphique. Ils ne changent pas de couleur, et à peine d'éclat ; cette couleur est d'un noir foncé tirant sur le vert. La poudre est vert foncé. Si la réaction n'a pas été soutenue pendant assez longtemps, il reste dans l'intérieur des cristaux un noyau vert clair d'oxysulfure, qui, à son tour, renferme parfois un noyau d'oxyde de manganèse.

54.—Note sur une série de phosphates doubles de zinc et de cobalt; par M. Flores Domonte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 436).

En versant, dans un mélange de sel de zinc et de sel de cobalt, une dissolution concentrée de phosphate de soude, M. Flores Domonte a obtenu, suivant la température ou les proportions des sels employés, un magnifique sel bleu ou un sel rose d'une teinte également pure, ou bien une série d'autres sels semblables, présentant des couleurs intermédiaires. Ces sels sont tous insolubles dans l'eau, présentent le même aspect cristallin, et ne diffèrent que par les nuances

de leur coloration. Ils sont d'ailleurs brillants, soyeux, doux au toucher, et rappellent, par leur aspect, le verre en feuilles minces ou la naphtaline sublimée. Leur analyse a prouvé : 1° qu'ils contiennent tous du zinc, du cobalt et de l'acide phosphorique; 2° que ces éléments entrent dans les divers sels en proportions variables, et que le zinc prédomine dans les sels roses, et le cobalt dans les sels bleus; l'analyse quantitative des deux composés extrêmes, c'est-à-dire du sel le plus bleu et du sel le plus rose, conduit à la formule suivante :

$$\text{Sel rose...} \quad 2PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} CoO \\ 2ZnO \end{array} \right.$$

$$\text{Sel bleu...} \quad 18PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} 12CoO \\ 15ZnO. \end{array} \right.$$

On a donc pour formule générale :

$$2PhO^5, 3MO.$$

Ces deux sels sont hydratés. Le rose renferme 6 équivalents d'eau pour 3 équivalents de base; le bleu 54 équivalents d'eau pour 27 équivalents de base. C'est, on le voit, 2 équivalents d'eau pour chaque équivalent de base. Cette eau se dégage des deux côtés à 240 degrés. A cette température, le sel rose retient 2 équivalents d'eau, le sel bleu 18 équivalents.

55. — Nouveau sel de zinc; par M. James Allan (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 107).

En employant une solution de chlorure de zinc dans l'ammoniaque, à laquelle il ajouta une assez grande quantité d'alcool, l'auteur obtint des groupes de cristaux parfaitement blancs, avec un éclat nacré. Ces cristaux se forment encore plus facilement par une addition d'alcool, continuée jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler.

L'analyse a donné :

Chlore.....	13,59
Ammoniaque. .	6,53
Oxyde de zinc..	66,56
Eau.....	13,32
	100,00

Ce qui peut s'exprimer par :

$$ClH, AzH^3 + 4(ZnO, HO)$$

ou bien par

$$ZnCl + (ZnO)^3, AzH^3 + 5HO.$$

56. — Passivité du fer; par M. Beetz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 186).

Cet article est consacré à une discussion très-minutieuse et très-étendue de tous les faits chimiques et physiques qui ont été observés dans la *passivité* du fer. L'auteur conclut qu'en toute circonstance la résistance du fer aux oxydations qui le sollicitent le plus énergiquement est due à la formation d'une couche d'oxydule qui le protége. Cet oxyde est-il insoluble dans l'acide nitrique ou dans toute autre solution, le fer résiste; produit-on un courant voltaïque propre à fournir de l'hydrogène, l'oxyde est réduit et le fer s'attaque. C'est autour de ces deux faits principaux, l'un de nature essentiellement chimique, l'autre plutôt physique, que se groupent, suivant M. Beetz, les faits nombreux constatés dans la passivité du fer. Peut-être aurait-on pu lui demander dans ce travail de critique sur ce sujet important, de distinguer et de fixer plus rigoureusement qu'il ne l'a fait l'influence de la concentration des dissolvants, de la température et de la durée du contact. L'action de l'acide nitrique à différents degrés de concentration sur le zinc métallique venait aussi à l'appui de la thèse qu'il soutient, et il ne l'a pas mentionnée. Au reste, comme rapprochement ingénieux d'un assez grand nombre de phénomènes, cet article sera utile aux chimistes qui voudraient reprendre l'étude de la question.

57. — Production du fer pur, sous forme cohérente, par précipitation; par M. Boettger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 117).

M. Boettger ne pense pas que le zinc plongé dans des solutions de fer parfaitement neutres puisse jamais laisser précipiter du fer métallique. Les expériences qu'il a faites dans cette intention ne lui ont donné que des hydrates d'oxyde ou des oxydes intermédiaires d'un gris noir semblables aux scories de forge et qui agissaient sur l'aiguille aimantée. Mais en employant des sels doubles de protoxyde de fer et d'ammoniaque, il est arrivé à une précipitation très-nette de fer pur, brillant, métallique et compacte.

Cette précipitation s'effectue soit sous l'influence d'un courant voltaïque qu'on dirige dans la dissolution, soit à l'aide du zinc qu'on y plonge directement.

On peut employer, comme solution de fer, le chlorure double d'ammoniaque et de fer protochloré, ou bien le sulfate double d'ammoniaque et de protoxyde de fer, mais le mélange de ces deux solutions de chlorure et de sulfate est préférable, et la liqueur doit être aussi concentrée que possible.

En faisant agir la pile de Daniel, les deux fils plongeant dans la dissolution doivent être séparés par une membrane; le pôle négatif se termine par une lame de fer : le dépôt de fer se fait au pôle positif. Il faut que le courant voltaïque soit assez modéré pour qu'il n'y ait pas dégagement d'hydrogène; la dissolution doit être maintenue à saturation, et le courant longtemps prolongé. M. Boettger a placé un florin au catode et l'a recouvert d'une couche épaisse de fer. Mais le fer était si sec qu'il fut difficile de le détacher sans le briser; le moindre coup de marteau le fit voler en mille éclats.

On peut se passer d'une pile à courant constant, et par le simple contact d'une baguette de zinc, il est facile de recouvrir les métaux électronégatifs d'une couche légère et polie de fer métallique.

Ainsi, en chauffant jusqu'à pleine ébullition la solution précédemment indiquée, dans une capsule de porcelaine, et en y plongeant ensuite une lame de cuivre ou de laiton bien décapée, il suffit de toucher celle-ci avec une tige de zinc, pour qu'aussitôt cuivre ou laiton se recouvre d'une couche de fer assez adhérent pour supporter le polissoir. On peut aussi bien jeter dans la liqueur du zinc en grenaille, le cuivre se recouvre également dès qu'il en touche quelques points.

58. — Amalgamation du fer en barre, de l'acier et de la fonte; par M. Boettger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 115).

On met dans un vase de terre ou mieux de porcelaine 1 partie de mercure, 1 partie de zinc, 2 parties de sulfate de protoxyde de fer, 1 partie et demie d'acide hydrochlorique, et 12 parties d'eau. On introduit alors la pièce qu'on veut amalgamer; peu importe qu'on agisse sur toute la pièce, ou sur une partie seulement. On chauffe et en peu de temps le fer se recouvre d'une couche de mercure polie comme une glace. On voit que le cuivre est entière-

ment exclu. Lorsque le mercure est ainsi déposé, on applique l'amalgame d'or et de mercure qui prend très-bien, et l'on chauffe.

59. — Action du sel ammoniac sur le fer métallique; par M. Al. Frickhinger (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 158).

Le sel ammoniac dissous dans l'eau n'oxyde le fer qu'à la faveur de l'oxygène atmosphérique, et cette action paraît due à l'acide hydrochlorique qui devient libre par le dégagement d'un peu d'ammoniaque.

Par le contact prolongé du fer métallique et de la solution d'hydrochlorate d'ammoniaque, il se fait un hydrate de peroxyde que M. Frickhinger représente par

$$6Fe^2O^3 + 7HO$$

ou bien

$$4(Fe^2O^3,HO) + 2Fe^2O^3, 3HO.$$

60. — Modification de l'hydrate d'oxyde de fer sous l'eau; par M. G. C. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLIII, p. 366).

Il paraîtrait, selon M. Wittstein, que cet hydrate conservé sous l'eau passe de l'état amorphe à l'état cristallin et perd la moitié de son eau; de sorte qu'ainsi modifié il n'est plus que $2Fe^2O^3 + 3HO$. Dans cet état il offre des cristaux jaunes foncés moins solubles que l'hydrate primitif. M. Wittstein ne détermine pas le temps nécessaire à cette modification, mais dit l'avoir déjà observée au bout de six mois.

61. — Sur les phosphates de fer; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 32).

Ces remarques ajoutent peu de chose aux dernières indications de M. Rammelsberg (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 322).

Le précipité que l'on obtient par l'ammoniaque caustique ajoutée à des solutions qui contiennent du peroxyde de fer et de l'acide phosphorique, a bien pour formule, ainsi que M. Rammelsberg l'a reconnu, $2PhO^5 + 3Fe^2O^3 + 16HO$; mais les lavages enlèvent incessamment de l'acide phosphorique, de sorte qu'au bout d'un certain temps, la proportion de l'acide à l'oxyde devient $PhO^5 + 3Fe^2O^3$, et peut-être ce terme n'est-il pas le plus basique que puissent produire les lavages continués.

Une lessive de potasse caustique, en agissant sur le phosphate ferrique, enlève de l'acide phosphorique ; mais le résidu ne consiste pas en peroxyde de fer ; il retient 5 pour 100 d'acide phosphorique et de potasse.

En décomposant le protosulfate de fer par du phosphate de soude, on obtient un précipité blanc qui bleuit à l'air : M. Rammelsberg a reconnu que ce phosphate bleu est un sel mixte ferroferrique ; il le fait dériver de $PhO^5,3FeO$, et lui assigne pour formule.

$$2(PhO^5, 3FeO, 8HO) + 2PhO^5, 3Fe^2O^3, 8HO.$$

M. Wittstein assure que les rapports ne sont pas fixes, comme l'indique M. Rammelsberg, mais qu'ils varient dans la proportion de 1 à 2 et de 1 à 9 entre le phosphate ferreux et le phosphate ferrique : les relations de l'acide phosphorique au fer métallique restant toujours néanmoins = 1 : 3.

M. Wittstein recommande, pour obtenir plus sûrement le phosphate bleu, de prendre 1 équivalent de phosphate de soude pour 2 équivalents de sulfate ferreux. Il faut ensuite séparer le précipité dès qu'il s'est formé, car la liqueur acide dépose un phosphate ferrique PhO^5, Fe^2O^3, 8HO, qui se mélangerait au phosphate ferreux.

Il a été impossible de reproduire le phosphate bleu en employant différents mélanges de sels ferreux et ferriques ; ce précipité est toujours gris ou jaunâtre, sans jamais devenir bleu au contact de l'air. L'auteur ajoute encore qu'il n'a jamais pu obtenir le phénomène de coloration indiqué par M. Barreswil au sujet des sels ferrosoferriques.

62. — Action du phosphore sur le sulfate de fer ; par M. Schoenbein (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 89).

Lorsqu'on fait tremper un morceau de phosphore dans une solution de protosulfate ou de protochlorure de fer, à une température de 15 à 20°, en livrant un libre accès à l'air, la solution devient laiteuse, et il se dépose un corps jaune qui paraît consister en phosphate d'oxydule de fer.

M. Schœnbein n'a d'ailleurs fait aucune analyse qui établisse certainement la nature du produit ainsi formé : il se borne à dire qu'il est insoluble dans l'eau, sans saveur, soluble dans l'acide hydrochlorique, et qu'il devient gris lorsqu'on le chauffe fortement.

63. — Sur la production de l'acide ferrique; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 176).

Après avoir rappelé que la coloration rose de la chaux par le chlore est certainement due à la présence de l'oxyde de fer, l'auteur a établi les meilleures proportions pour produire le ferrate de potasse, tant par la voie humide que par la voie sèche.

Par la voie humide, les proportions adoptées par M. Wackenroder lui ont fourni les meilleurs résultats : une partie de sesquioxyde de fer récemment précipité, trente parties de potasse caustique, et cinquante parties d'eau.

Par la calcination, on réussit très-bien en employant 1 partie de peroxyde de fer pur et 4 parties de salpêtre : on calcine durant trois heures à creuset découvert. Si l'on ne prenait que 2 parties de nitrate, on n'obtiendrait que des traces du ferrate alcalin.

64. — Oxyde d'étain cristallisé; par M. Toermer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 380).

Dans un fourneau de fonderie employé à la fonte des cloches, on trouva sur une des parois endommagées, une masse métallique poreuse, dans les cavités de laquelle existaient des groupes de cristaux aiguillés et brillants. L'examen qui fut fait de ces cristaux démontra qu'ils consistaient en bioxyde d'étain. Il fallait, pour expliquer leur formation, que l'étain en s'oxydant se fût séparé du cuivre qui restait à la surface de la fonte sous forme d'une couche d'un gris noirâtre.

65. — Combinaison de l'étain et de l'iode; par M. Th. Henry (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 52).

Lorsqu'on fait agir l'iode sur l'étain en employant 2 parties d'iode pour une d'étain, ce qui se rapproche beaucoup des proportions de 1 équivalent de l'un pour 1 équivalent de l'autre, il se sublime un peu de biiodure, et la masse consiste en protoiodure d'étain; 1 partie de l'étain métallique reste inattaquée.

Le protoiodure est fixe à la chaleur rouge et légèrement soluble dans l'eau sans décomposition; le biiodure se sublime à 180 degrés. Lorsqu'on chauffe le protoiodure au contact de l'air, il se forme du bioxyde d'étain, et en même temps du biiodure se volatilise; le protoiodure obtenu par double décomposition se comporte exactement comme le produit de la combinaison directe.

M. Henry a cherché inutilement à préparer le sesquichlorure indiqué par Boullay. Lorsqu'on ajoute de l'iode au protochlorure d'étain en solution dans l'eau, il se fait suivant la proportion d'iode, du protoiodure ou du biiodure; mais il faut pour cela que le protochlorure d'étain soit dissous dans fort peu d'eau. Avec une solution moins concentrée, il se précipiterait du protoiodure, et la liqueur retiendrait une combinaison à équivalents égaux de protoiodure et de protochlorure. Cette combinaison se sépare par l'évaporation, sous forme de cristaux aiguillés, d'un jaune pâle, et brillants comme de la soie.

M. Henry a déterminé l'eau d'hydratation du protochlorure d'étain. Il représente ce sel par

$$SnCl + 2HO.$$

66. — Préparation de l'acide chromique; par M. Bolley (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 113).

Malgré les améliorations introduites récemment dans la préparation de l'acide chromique, M. Bolley est encore parvenu à faire sur ce sujet d'utiles remarques.

Il prend, comme M. Fritzsche, pour point de départ le bichromate de potasse et l'acide sulfurique monohydraté.

On sature de l'eau bouillante avec du bichromate de potasse, puis on y verse assez d'acide sulfurique pour former avec la potasse un bisulfate. On laisse refroidir et reposer le mélange qui se prend en une masse rouge, grenue, consistant en sulfate de potasse teint par l'acide chromique. Quant au liquide qui imprègne la masse, il renferme de l'acide chromique, de l'acide sulfurique et très-peu de sulfate de potasse. On sépare le liquide de la masse grenue en remuant celle-ci qui se rassemble et en la lavant plusieurs fois avec une très-petite quantité d'eau qu'on réunit au liquide surnageant.

Pour arriver maintenant à séparer l'acide chromique de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse qu'on y trouve mélangé en petite quantité, on concentre légèrement et on ajoute une nouvelle quantité d'acide sulfurique au moins égale à la première. L'acide chromique est précipité par cette addition, recueilli sur du verre pilé, dans un entonnoir, puis redissous dans l'eau et de nouveau cristallisé par évaporation. Cette préparation repose sur la propriété que possède l'acide sulfurique monohydraté de dissoudre l'acide chro-

mique, tandis qu'il le laisse se précipiter lorsqu'il est dilué et amené à un état assez voisin de SO^3, 2HO. Ajoute-t-on une quantité d'eau plus grande, l'acide chromique se dissout de nouveau dans l'acide sulfurique affaibli.

M. Bolley pense que l'acide chromique dissous dans l'acide sulfurique monohydraté constitue une véritable combinaison, dans laquelle il admet SO^3 HO, CrO^3. Il est évident qu'ici l'acide sulfurique monohydraté entre de toutes pièces dans la combinaison, ainsi qu'on l'observe dans la combinaison de ce même hydrate d'acide sulfurique avec l'acide iodique.

Lorsque l'acide sulfurique a dissous autant d'acide chromique qu'il en peut prendre, les rapports des deux acides se trouvent sensiblement dans la proportion qui vient d'être indiquée, SO^3 HO, CrO^3; il arrive alors que le liquide dont la couleur varie du jaune ocreux au brun, se prend en une bouillie jaunâtre qui rougit très-vite à l'air, par suite de l'absorption de l'eau et de la séparation d'acide chromique.

67. — Chromate d'oxyde de chrome; par M. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 274).

Quand on mélange une solution d'alun de chrome avec une solution de chromate neutre de potasse, les premières portions offrent une couleur rouge brun; plus tard il se produit un précipité brun vif, au-dessus duquel surnage une liqueur jaune intense. Ce précipité, lavé à l'eau froide, laisse enfin l'eau incolore.

Cette combinaison se dissout dans l'acide hydrochlorique en le colorant en vert, et l'ammoniaque précipite de l'oxyde de chrome, laissant l'acide chromique en dissolution. Dissoute dans l'acide nitrique, elle est brune, et l'effet de l'ammoniaque est le même. La solution devient également brune par l'ébullition dans l'acide sulfurique affaibli, mais lentement. Mise en digestion dans la lessive de potasse, elle se décompose facilement en oxyde de chrome et acide chromique.

L'analyse lui assigne pour composition :

$$2CrO^3, 3Cr^2O^3, 9HO.$$

68. — Purification de l'oxyde d'urane (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 127).

Cet oxyde étant extrait du minerai et assez pur pour être dis-

sous dans le carbonate d'ammoniaque, on mêle peu à peu du sulfhydrate d'ammoniaque à cette solution, aussi longtemps qu'il se produit un précipité noir.

Par ce moyen le nickel, le cobalt et le zinc sont complétement séparés, sans qu'ils entraînent d'urane.

69. — Recherches sur le titane, le tantale, le niobium et un nouveau métal, l'ilménium; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 91). — **Sur les nouveaux métaux contenus dans la tantalite de Bavière;** par M. Henri Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIX, p. 115).

La découverte du niobium dans les tantalites de Bavière par M. H. Rose a déterminé M. Hermann a reprendre l'examen de plusieurs minéraux de la Sibérie : le pyrochlore, l'eschinite, l'ytterotantalite et la colombite, dans lesquels on supposait l'existence de l'acide tantalique.

Les résultats de ces recherches montrent que l'eschinite ne contient pas d'acide tantalique, mais de l'acide niobique; l'ytterotantalite de Sibérie ne renferme pas non plus d'acide tantalique, on y trouve l'acide d'un nouveau métal offrant beaucoup d'analogie avec le tantale. C'est à ce nouveau métal que M. Hermann donne le nom d'*ilmenium*, qui rappelle l'origine du minéral dans les monts Ilmen, près de Miask.

Le pyrochlore et la colombite ne paraissent être que des mélanges d'acide niobique, d'acide tantalique et d'acide ilménique; mais on ne possède jusqu'à présent aucun moyen analytique pour séparer ces deux derniers acides.

M. Hermann fournit les documents suivants sur les combinaisons du titane, du tantale, du niobium et de l'ilménium.

Titane. — Les acides titanique et niobique ont tant de propriétés semblables, qu'il est facile de les confondre. Voici d'après M. Hermann les caractères les plus saillants du titane :

1° L'action de l'eau chaude sur le sulfate de titane et de potasse;

2° L'insolubilité de l'acide titanique dans l'hydrate de soude;

3° La coloration produite par le zinc dans une dissolution de chlorure de titane;

4° Les propriétés du chlorure de titane;

5° La quantité d'acide carbonique dégagé pendant la calcination de l'acide titanique avec le carbonate de soude en excès.

Sulfate de titane et de potasse. — En calcinant l'acide titaniqne

avec six fois son poids de bisulfate de potasse, on obtient une masse jaune foncé, soluble dans une petite quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, le liquide d'abord limpide se trouble et laisse déposer un corps blanc; l'addition de l'eau froide augmente le trouble, mais en chauffant la liqueur, le dépôt se redissout et la dissolution devient entièrement limpide.

Les acides tantalique, niobique et ilménique fondus avec le bisulfate de potasse donnent une masse insoluble dans l'eau chaude. Ce caractère permet donc de séparer facilement l'acide titanique des acides dont nous venons de parler.

M. Hermann a constaté ainsi que le rutile, l'ilménite, le perowskite et le polymignite donnent des solutions entièrement limpides. Ces minéraux ne renferment donc aucune trace d'acides tantalique, niobique ou ilménique.

Quand on dissout l'acide titanique dans un excès d'acide sulfurique, le sulfate de titane obtenu après évaporation de l'acide libre, se dissout sans résidu dans une petite quantité d'eau; si l'on étend d'eau cette solution et qu'on la porte à l'ébullition, l'acide titanique se sépare alors sous forme de flocons blancs et reste combiné avec une petite quantité d'acide sulfurique.

On obtient un précipité semblable en faisant bouillir une solution acide de chlorure de titane avec le sulfate neutre de potasse. Ces propriétés du sulfate de titane peuvent servir à séparer l'acide titanique de la zircone.

Titanate de soude. — Calciné fortement avec un excès de carbonate de soude, l'acide titanique entre facilement en fusion. La masse refroidie présente une cassure cristalline. D'après M. H. Rose 100 parties d'acide titanique déplacent dans ces circonstances de 46,18 à 50,96 d'acide carbonique. On obtient ainsi le titanate TiO^2, NaO : cette formule exige un dégagement de 55 pour 100 d'acide carbonique; il paraîtrait donc qu'une certaine quantité d'acide titanique résiste à la combinaison.

Les minerais tantalifères déplacent tout au plus 29 pour 100 d'acide carbonique pendant la calcination avec le carbonate de potasse.

Le titanate de soude pulvérisé et dissous dans l'eau bouillante, se décompose en hydrate de soude et en titanate acide, lequel se dépose à l'état de poudre blanche. L'hydrate de soude ne dissout pas la moindre quantité d'acide titanique; cette réaction distingue encore cet acide des corps qui contiennent le tantale. Ces derniers

calcinés avec le carbonate de soude donnent des combinaisons que l'eau décompose en sel acide insoluble et en sous-sel soluble.

Chlorure de titane et de zinc. — Une lame de zinc plongée dans une solution hydrochlorique de titane, produit peu à peu une belle couleur améthyste qui devient si foncée par l'action prolongée du zinc qu'elle paraît noire.

L'acide niobique seul produit un effet semblable. Une dissolution d'acide niobique dans l'acide hydrochlorique devient au contact du zinc, d'abord d'un bleu pur qui passe au brun après un contact prolongé.

Le *perchlorure de titane* donne un liquide limpide, tandis que les chlorures tantaliques forment tous des masses compactes ou des sublimés cristallins.

Tantale et ses combinaisons.

M. Hermann a préparé l'acide tantalique en traitant la tantalite de Kimito en Finlande, suivant la méthode indiquée par M. Berzelius.

L'isomorphisme de la colombite et du wolfram, le remplacement fréquent des acides tantalique, niobique, ilménique par l'acide titanique, l'acide stannique et l'oxyde de tungstène forment une série de faits qui déterminent M. Hermann à représenter avec M. Rose l'acide tantalique par la formule TaO^2 son équivalent étant 1531,15.

En calcinant fortement un mélange de parties égales d'acide tantalique et de carbonate de soude sec, M. Hermann a obtenu en moyenne 14,97 d'acide carbonique pour 100 parties d'acide tantalique.

L'*acide tantalique* TaO^2, obtenu par la calcination du sulfate de tantale se présente en masses blanches, à cassure terreuse, se réduisant facilement en poudre. Il est infusible, sans odeur ni saveur; sa densité d'après M. Hermann est 6,78.

Suivant MM. Wœhler et Rose, l'acide tantalique deviendrait jaune par la calcination; cependant M. Hermann n'a pu constater rien de semblable.

En précipitant par l'acide hydrochlorique le tantalate de potasse ou de soude, on obtient un hydrate blanc, volumineux et diaphane qui se représente par TaO^2, 2HO.

En dirigeant sur l'acide tantalique chauffé au rouge blanc des vapeurs d'alcool sulfuré, on obtient une masse grise semblable au gra-

phite, c'est le sulfure de tantale TaS^2. L'hydrate et le sulfate basique de tantale se dissolvent dans l'acide sulfurique. L'eau précipite de cette solution des flocons blancs d'un sel basique qui s'obtient également en faisant fondre l'acide tantalique avec six fois son poids de sulfate acide de potasse. La masse lavée et desséchée à 100 degrés est blanche, terreuse, insoluble dans l'eau et les acides étendus. Ce sulfate basique de tantale se représente par la formule $2SO^3, 3TaO^2$; il ne perd que difficilement tout son acide sulfurique par la calcination.

On obtient le *perchlorure de tantale* en traitant par le chlore sec un mélange intime d'acide tantalique et de charbon chauffé au rouge dans un tube de porcelaine. Le chlorure se dépose dans les parties froides du tube sous forme de prismes jaunâtres. Au contact de l'air humide, le perchlorure de tantale dégage des vapeurs d'acide hydrochlorique en devenant blanc et opaque. Jeté dans l'eau, il frémit et se décompose avec un fort dégagement de chaleur en produisant de l'acide hydrochlorique et de l'acide tantalique hydraté. L'analyse du perchlorure de tantale n'a pas donné de résultats concordants.

Le *tantalate de soude* préparé en calcinant fortement un mélange de parties égales d'acide tantalique et de carbonate de soude sec, constitue une masse compacte, de couleur grise, à cassure terreuse. Ce tantalate TaO^2,NaO traité par l'eau bouillante, se décompose en tantalate acide, sous forme d'une poudre blanche, pendant qu'un tantalate basique reste en dissolution.

L'acide hydrochlorique en excès ne précipite que très-incomplétement l'acide tantalique d'une solution de tantalate de soude. L'acide tantalique hydraté paraît former avec l'eau de baryte un mélange de deux sels; l'un avec 26,89 et l'autre avec 45,2 pour 100 de baryte.

On obtient un précipité orangé clair en ajoutant de la teinture de noix de galle à une solution de tantalate de soude, avec excès d'acide hydrochlorique.

Le cyanoferrure de potassium produit dans ces circonstances un précipité du même aspect.

Acide tantalique et zinc. — Quand on plonge une lame de zinc dans une solution hydrochlorique d'hydrate d'acide tantalique, la liqueur ne change pas de couleur : après une action prolongée l'acide se précipite en flocons blancs.

Au chalumeau, l'acide tantalique fondu avec le borax ou avec le

sel de phosphore, donne dans la flamme intérieure et dans la flamme extérieure des verres incolores qui par saturation complète se troublent facilement en blanc.

Les *tantalites de Tamela et de Kimito* sont des tantalates acides de fer et de manganèse représentés par :

$$\left.\begin{matrix}2FeO\\2MnO\end{matrix}\right\}3TaO^2.$$

La colombite paraît être un tantalate neutre de fer et de manganèse. Une partie de l'acide tantalique est ordinairement remplacée par les acides niobique et ilménique. M. Hermann lui assigne la formule :

$$\begin{matrix}FeO\\MnO\end{matrix}\left\{\begin{matrix}TaO^2\\2NbO^2?\\IlO^2.\end{matrix}\right.$$

Les caractères de l'acide tantalique peuvent se résumer ainsi :

1° Fondu avec le bisulfate de potasse, il donne au rouge une solution limpide, le produit se décompose dans l'eau bouillante; pendant cette décomposition l'acide tantalique combiné avec l'acide sulfurique reste parfaitement insoluble;

2° Le sulfate de tantale humide est insoluble dans l'acide hydrochlorique;

3° Densité de l'acide tantalique =6,50—6,78;

4° Sa couleur blanche ne s'altère pas pendant la calcination;

5° L'acide tantalique hydraté est soluble dans l'acide hydrochlorique;

6° Le zinc ne modifie pas la couleur d'une solution hydrochlorique d'acide tantalique;

7° La couleur claire des précipités produits par la teinture de noix de galle ou le cyanoferrure de potassium, dans une solution hydrochlorique d'acide tantalique;

8° La petite quantité d'acide carbonique dégagé pendant la calcination de l'acide tantalique avec le carbonate de soude de 15 pour 100 environ;

9° La non coloration des verres obtenus au chalumeau avec l'acide tantalique, et le borax ou le sel de phosphore;

10° L'équivalent du tantale = 1531,75.

M. Hermann a fait quelques expériences sur l'yttérotantalite de

Suède. La réaction de l'acide contenu dans ce minéral tend à le faire confondre avec l'acide tantalique; mais sa densité n'est que de 4,05. Cet acide mérite donc un nouvel examen.

Niobium et ses combinaisons.

M. Hermann a extrait son acide niobique de l'eschynite; celui de M. Rose provient de la colombite : plusieurs des propriétés de ces deux acides sont identiques; cependant, suivant M. Hermann, l'équivalent du niobium serait à peu près égal à celui du tantale, tandis que M. Rose admet qu'il doit être plus élevé. Cette différence très-notable, et quelques autres encore, porteraient à penser que les acides extraits de la colombite et de l'eschynite ne sont pas réellement identiques; aussi, M. Hermann fait-il observer qu'il n'entend parler dans les essais suivants que de l'acide contenu dans l'eschynite.

Préparation de l'acide niobique.—Le minéral pulvérisé est mélangé avec six fois son poids de bisulfate de potasse; on expose ce mélange à une chaleur rouge modérée, jusqu'à dissolution complète.

La masse, refroidie dans un vase de platine et pulvérisée, est épuisée par l'eau bouillante. Après ce traitement, il reste un sulfate niobique basique insoluble dans l'eau, lequel retient opiniâtrément du cérium et du fer. On dissout ce sulfate basique, encore humide, dans trois fois son volume d'acide hydrochlorique concentré et bouillant. L'addition de l'eau ne trouble pas cette solution.

On traite alors la liqueur étendue, par une dissolution concentrée de sulfate neutre de potasse. Il se produit un abondant précipité blanc de sulfate niobique pur qu'il faut bien laver. La liqueur acide contient encore beaucoup d'acide niobique moins pur; pour l'obtenir, on précipite par l'ammoniaque, et le précipité desséché subit une nouvelle fusion avec le bisulfate de potasse.

Par la calcination du sulfate niobique au feu de forge, reste l'acide niobique pur.

Pour obtenir le *niobium*, on chauffe le chlorure ammoniacal de niobium dans un courant d'ammoniac sec. Il se sublime alors du sel ammoniac, et il reste un corps poreux assez semblable au noir de fumée, et formant, contre les parois du vase, des pellicules cohérentes ayant l'aspect et l'éclat du charbon produit par la calcination du sucre. Ce corps est le niobium.

Ce métal ne décompose pas l'eau ; il n'est pas oxydé, même à chaud, par les acides nitrique et hydrochlorique, ni par l'eau régale. Mais, suivant M. Rose, il se dissout facilement dans un mélange d'acides nitrique et fluorhydrique.

Calciné au contact de l'air, le niobium se transforme en acide niobique blanc.

Oxydes de niobium. — Quand on plonge une lame de zinc dans une solution hydrochlorique d'acide niobique, on remarque d'abord une coloration bleue qui passe au brun par le contact prolongé du zinc. Un excès d'ammoniaque produit dans ces dissolutions des précipités ou bleus, ou bruns, qui deviennent blancs à l'air. Ces phénomènes indiquent évidemment l'existence d'oxydes inférieurs à l'acide : un protoxyde brun et un oxyde bleu intermédiaire entre ce protoxyde et l'acide.

Nous venons d'indiquer les méthodes qui servent à préparer l'acide niobique pur. Il est ordinairement d'un blanc de neige, à cassure terreuse et semblable à l'acide tantalique. Sa densité est de 3,95. Par la calcination, il prend une belle teinte jaune d'or qu'il perd par le refroidissement.

On obtient un hydrate d'acide niobique en saturant par l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, une solution hydrochlorique d'acide niobique. Cet hydrate est gélatineux transparent et semblable à l'alumine.

Le *carbonate niobique* n'existe pas.

Sulfates niobiques. — L'acide niobique calciné n'est que difficilement attaqué par l'acide sulfurique concentré ; mais la dissolution est complète en ajoutant du sulfate de soude. L'hydrate se dissout au contraire aisément dans l'acide sulfurique concentré ; après évaporation de l'acide en excès, l'acide niobique s'obtient à l'état d'une masse incolore et transparente. Ce sel est décomposé par l'eau en sulfate basique et en acide sulfurique libre, lequel retient un peu d'acide niobique.

Le *sous-sulfate niobique* s'obtient encore en précipitant par le sulfate neutre de potasse une solution hydrochlorique d'acide niobique, ou bien en traitant par l'eau bouillante la combinaison de sulfate niobique avec le bisulfate de potasse.

Ce sel, d'un blanc de neige, paraît avoir pour formule $3NbO^2$, $2SO^3$. Il perd par la calcination tout son acide sulfurique.

Quand on fond l'acide niobique avec le bisulfate de potasse, on

obtient, comme nous l'avons déjà vu, une masse limpide qui, traitée par l'eau bouillante, laisse pour résidu un sulfate basique insoluble. Une petite quantité seulement d'acide niobique se dissout dans la liqueur, tandis que la combinaison obtenue par la calcination avec le bisulfate de soude se dissout complétement dans peu d'eau. Ce caractère offre un moyen de séparer l'acide niobique des acides tantalique et ilménique, qui tous deux restent insolubles dans cette petite quantité d'eau. Si l'on ajoutait beaucoup d'eau à la solution, l'acide niobique se séparerait à l'état de sulfate basique, mais incomplétement; il faudrait achever la précipitation à l'aide de l'ammoniaque.

Le *chlorure de niobium* se prépare comme le chlorure de tantale. Il se dépose dans les parties froides du tube sous forme de masses blanches spongieuses ou de prismes groupés; il se comporte avec l'eau comme le chlorure de tantale.

L'hydrate et le sous-sulfate niobiques à l'état humide se dissolvent facilement dans l'acide hydrochlorique concentré et chaud. Par l'évaporation, il se sépare un hydrochlorate basique, sous forme de poudre blanche.

Le chlorure de niobium absorbe l'ammoniaque sèche avec avidité et dégagement de chaleur; il se produit une combinaison jaune qui, chauffée dans le vide, donne, suivant M. Rose, du sel ammoniac et du niobium métallique. L'hydrate d'acide niobique est insoluble dans l'acide nitrique.

Niobates. — 100 parties d'acide niobique calcinées avec un poids égal de carbonate de soude, dégagent 29,44 d'acide carbonique, en produisant une masse grise à cassure terreuse qui peut se représenter par $2NaO, NbO^2$.

Par l'ébullition avec l'eau, le niobate se décompose comme le tantalate de soude, en sel acide insoluble, et en sous-sel soluble.

Quand on ajoute du chlorure de baryum à une solution concentrée et chaude d'hydrate niobique dans l'acide hydrochlorique, on obtient par le refroidissement des étoiles nacrées de niobate de baryte.

M. Hermann résume ainsi les caractères de l'acide niobique :

1° Fondu à la chaleur rouge avec le bisulfate de potasse, il produit une combinaison limpide qui se décompose par le lavage à l'eau, en laissant à l'état de sulfate insoluble la plus grande partie de l'acide niobique;

2° Fondu de même avec le bisulfate de soude, il donne une combinaison limpide, complétement soluble dans une petite quantité d'eau; quand on étend d'eau cette solution, la plus grande partie de l'acide niobique se précipite, combiné avec l'acide sulfurique;

3° L'hydrate et le sous-sulfate niobiques à l'état humide, se dissolvent complétement dans l'acide hydrochlorique concentré et chaud;

4° La solution hydrochlorique d'acide niobique donne, par la teinture de noix de galle et par le ferrocyanure de potassium, des précipités plus foncés que ceux correspondants à l'acide tantalique, et plus clairs que ceux de l'acide ilménique;

5° La solution hydrochlorique de l'acide niobique se colore d'abord en bleu, par l'action du zinc, puis en brun, par un contact prolongé;

6° Dans la flamme intérieure du chalumeau, l'acide niobique donne, avec le borax, un verre brun; avec le phosphate, un verre bleu;

7° L'acide niobique a une densité inférieure (3,95) à celle de l'acide tantalique (6,78).

Ilmenium.

D'après M. Hermann, l'yttérotantalite de Sibérie ne renferme pas d'acide tantalique; et ce minéral doit être désigné sous le nom d'*yttéroilménite*. On y trouve en effet l'acide du nouveau métal qu'il appelle *ilmenium*.

L'acide ilménique, qui partage beaucoup des propriétés de l'acide tantalique, s'en distingue cependant essentiellement. D'abord, la densité de l'acide ilménique, 4,10 — 4,20 est beaucoup moindre que celle de l'acide tantalique, 6,78; il acquiert une couleur jaune intense par la calcination; son hydrate, humecté d'acide hydrochlorique et mis en contact avec le zinc, prend une teinte bleue; pendant la calcination avec le carbonate de soude, il dégage une beaucoup plus grande quantité d'acide carbonique, 29,1 pour 100.

De même, l'acide ilménique se distingue de l'acide niobique par l'insolubilité totale de son hydrate dans l'acide hydrochlorique; au chalumeau, il donne des verres incolores. L'ilméniate de soude, avec un mélange d'acide hydrochlorique et de ferrocyanure de potassium ou de teinture de noix de galle, produit des précipités bruns

plus foncés que l'hydrate de fer ; avec l'acide tantalique et l'acide niobique, on obtient des précipités beaucoup moins foncés.

L'équivalent de l'ilmenium est beaucoup moins élevé que celui du tantale et du niobium ; en admettant que l'acide ilménique contient 2 équivalents d'oxygène, l'équivalent de l'ilmenium est environ 753,0.

L'ilmenium et l'acide ilménique se préparent en traitant l'yttéroilménite de la manière indiquée pour le tantale et l'acide tantalique.

M. Hermann ajoute encore que l'acide ilménique a peu d'affinité pour l'acide sulfurique ; la combinaison de ces deux acides se décompose entièrement par les lavages prolongés, et se convertit en hydrate.

Le sous-sulfate ilménique à l'état humide, est entièrement insoluble dans l'acide hydrochlorique concentré et bouillant. C'est une différence de plus pour distinguer l'acide ilménique de l'acide niobique.

Les détails contenus dans le travail de M. Hermann y sont exposés avec un ordre et une netteté qui nous ont déterminé à le reproduire avec développement. Cette publication a nécessairement ramené M. Henri Rose sur la découverte du niobium et du pelopium (1). Il regrette cette communication anticipée ; aussi se propose-t-il de donner plus au complet tout ce qui est relatif aux acides pélopique et niobique ; il se borne, quant à présent, à une énumération de différences dont lui-même ne se montre pas satisfait.

En terminant, il élève des doutes sur la réalité de l'ilmenium de M. Hermann, et établit plusieurs rapprochements entre ce nouveau métal et le pelopium.

M. Henri Rose ne peut manquer de reprendre et de fixer avec sa précision habituelle, un sujet qui lui a fait faire des découvertes si importantes.

70. — Recherches sur l'acide titanique ; par M. H. Rose (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XV, p. 290).

Le mémoire analysé dans l'*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 337, a été complétement traduit et inséré aux *Annales*. Nous ne pensons pas qu'il soit nécessaire d'y revenir ; et cette indication n'a d'autre

(1) *Annuaire de Chimie*, 1846, page 155.

objet que de signaler une source différente où se trouvent, avec tous leurs détails, les recherches de M. H. Rose.

71. — Recherches sur quelques composés du titane ; par M. Ebelmen (*L'Institut*, n° 652, p. 225).

En faisant passer à travers un tube chauffé au rouge de l'hydrogène très-saturé de la vapeur du chloride de titane $TiCl^2$, M. Ebelmen a obtenu un produit cristallisé en belles écailles d'un violet foncé qui se condensent dans la partie refroidie du tube de réduction. Ce nouveau chlorure est volatil, mais beaucoup moins que le chloride liquide. Il est déliquescent et soluble dans l'eau avec dégagement de chaleur. Le grillage le change en acide titanique et en chloride $TiCl^2$. Son analyse conduit exactement à la formule Ti^2Cl^3.

La dissolution du sesquichlorure de titane est d'un rouge violacé. C'est un réductif des plus énergiques. Elle précipite l'or, l'argent, le mercure de leurs dissolutions à l'état métallique. Les sels bleus de cuivre, les sels de peroxyde de fer sont ramenés au minimum d'oxydation ; elle réduit l'acide sulfureux liquide et en précipite du soufre. Le chlorure de chrome violet se dissout très-rapidement dans une liqueur qui contient un peu de sesquichlorure de titane.

L'ammoniaque produit, dans la dissolution du sesquichlorure, un précipité gélatineux brun foncé, qui est l'hydrate de sesquioxyde. Abandonné à lui-même, ce précipité devient noir, puis bleu, et finit par se changer en acide titanique parfaitement blanc ; en même temps il se dégage de l'hydrogène. On a pu mesurer le volume d'hydrogène dégagé, et vérifier ainsi la composition du sesquichlorure.

Les alcalis fixes se comportent comme l'ammoniaque. Leurs sulfhydrates donnent aussi un précipité brun qui devient blanc au bout d'un certain temps ; il se dégage de l'acide sulfhydrique et de l'hydrogène.

Les caractères qui précèdent appartiennent aux sels de sesquioxyde de titane. M. Ebelmen a pu préparer le sulfate de sesquioxyde en décomposant le sesquichlorure par l'acide sulfurique. Ce produit cristallise difficilement, comme on le remarque du reste avec les sulfates fournis par les bases à trois équivalents d'oxygène. L'alun de titane n'a pas encore été obtenu.

Dans la préparation du sesquichlorure de titane, on trouve à l'in-

térieur du tube de réduction du titane métallique d'un beau jaune de laiton. La couche de métal est généralement très-mince si l'on s'est servi d'un tube de verre ; on peut observer que le verre, recouvert d'un enduit très-mince de titane métallique, est encore transparent et laisse passer la lumière bleue.

Sesquioxyde de titane. — On avait admis jusqu'à présent que l'acide titanique était irréductible par l'hydrogène. M. Ebelmen a constaté qu'à une haute température, et dans un courant de gaz parfaitement sec et purgé d'air, l'acide titanique devenait noir, en perdant une portion de son poids telle, que la composition du résidu se rapprochait beaucoup de la formule du sesquioxyde. Cet oxyde noir ne redevient acide titanique que très-difficilement par le grillage ; il n'est attaqué que par l'acide sulfurique concentré.

Bisulfure de titane. — On sait qu'on obtient ordinairement ce produit en réduisant l'acide titanique par le sulfure de carbone. Préparé ainsi, il est en poudre d'un vert olive qu'il est à peu près impossible d'obtenir dans un état de composition constant. Il vaut mieux faire passer à travers un tube de verre chauffé au rouge de l'acide sulfhydrique saturé de vapeur de chloride de titane. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'intérieur du tube se recouvre d'une couche épaisse de bisulfure sous forme d'écailles ayant l'éclat métallique et une couleur jaune de laiton. Ce produit TiS^2 rappelle l'or mussif SnS^2. De même que ce dernier, il s'étend sur la peau, qu'il couvre d'une couche d'aspect métallique. Mais il paraît beaucoup plus altérable que l'or mussif à l'air humide ; il se ternit lentement en exhalant l'odeur de l'hydrogène sulfuré.

72. — Sur la composition des sels d'antimoine ; par M. E. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 709).

Dans cette note, M. Péligot a enregistré les formules de plusieurs sels d'antimoine qu'il a obtenus et analysés. Le travail qu'il annonce sur ce sujet renferme les détails de préparation de ces combinaisons ; il se borne quant à présent à les discuter du point de vue où il s'est placé dans le travail si remarquable d'ailleurs qu'on lui doit sur l'uranium. Influencé par la découverte d'un fait curieux, M. Péligot admet dans les sels d'antimoine un radical Sb^2O^2 analogue à U^2O^2. C'est une hypothèse que nous repoussons de la chimie mi-

nérale aussi bien que de la chimie organique. Des deux côtés elle est au moins inutile.

Pour le moment, nous n'engagerons pas la discussion, nous transcrirons simplement les formules que donne M. Péligot.

Sulfates d'antimoine.....	$4SO^3, Sb^2O^3, HO$
	$2SO^3, Sb^2O^3$
	SO^3, Sb^2O^3
	$SO^3, 2Sb^2O^3$
Sous-azotate.....	$AzO^5, 2Sb^2O^3$
Oxalate.....	$2C^2O^3, Sb^2O^3, HO$
Oxalate de potasse et d'antimoine...	$7C^2O^3, Sb^2O^3, 3KO, 8HO$
Tartrate cristallisé.....	$2C^8H^2O^8, Sb^2O^3, 13HO$
Tartrate précipité par l'alcool.....	$C^8H^2O^8, Sb^2O^3, 2HO$
Bitartrate de potasse et d'antimoine.	$2C^8H^2O^8, Sb^2O^3, KO, 8HO$.

73. — Sur la décomposition des iodures d'antimoine et d'arsenic par l'eau; par MM. Buchner fils et Sandrock (*L'Institut*, n° 621, p. 414).

En distillant un mélange de 1 équivalent d'antimoine métallique avec 3 équivalents d'iode, on obtient un liquide rouge pesant qui se prend, par le refroidissement, en une masse rouge cristalline.

Cet iodure d'antimoine Sb^2I^3 se décompose par l'eau en formant une poudre jaune, oxyiodure dont la composition paraît avoir été jusqu'ici mal déterminée. Il se produit, suivant les auteurs, deux oxyiodures, dont le premier, d'un jaune assez foncé, correspond à l'oxychlorure analysé par Johnston.

$$2(Sb^2I^3) + 9(Sb^2O^3).$$

Le second oxyiodure, d'un jaune plus clair, est l'analogue de la poudre d'Algaroth, analysée par Duflos.

$$2(Sb^2I^3) + 10(Sb^2O^3).$$

L'iodure d'arsenic éprouve une décomposition semblable. Mais les lavages prolongés entraînent une destruction complète en formant incessamment de l'acide hydriodique et de l'acide arsénieux.

74. — Notice sur un nouvel arséniate de cuivre et d'ammoniaque, par M. A. Damour (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1422).

M. Damour fait connaître un nouvel arséniate de cuivre formé artificiellement par voie humide, et obtenu bien cristallisé. Ce sel, soumis à l'analyse, peut se représenter par la formule :

$$3CuO, AsO^5 + 3AzH^3 + 4HO.$$

Sa couleur est le bleu de ciel. Sa forme primitive est un prisme doublement oblique. Sa densité est égale à 3,05. Il est insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante. Il se conserve à l'air et à la lumière sans subir d'altération.

A la température de 300 degrés, il laisse dégager beaucoup d'eau et de l'ammoniaque.

Chauffé dans un tube de verre au rouge naissant, sa décomposition est complète; ses principes constituants réagissent alors les uns sur les autres; une partie de l'acide arsénique est amenée, par l'hydrogène de l'ammoniaque, à l'état d'acide arsénieux qui se volatilise et se condense sur les parois du tube. Après cette décomposition, le résidu offre une teinte rouge de brique. Si l'on augmente encore la chaleur, il fond et reste adhérent aux parois du tube.

75. — Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites; par M. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 178). — **Sur de nouvelles combinaisons de plomb;** par M. Calvert (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 480).

M. Graham avait donné pour les nitrates de cuivre, les formules suivantes :

AzO^5, CuO, 6HO cristaux d'un bleu pâle
AzO^5, CuO, 3HO prismes d'un bleu foncé
AzO^5, 3CuO, HO poudre en paillettes d'un bleu verdâtre.

M. Gerhardt pense que la formule des deux derniers doit être changée, et qu'il faut représenter ces sels par :

$$AzO^5, CuO, 4HO$$
$$AzO^5, 4CuO, HO.$$

Le nitrate basique se forme, soit par l'action de la chaleur sur les

deux premiers sels solides, soit par l'action de l'ammoniaque sur la solution aqueuse.

Lorsqu'on a obtenu le sel basique par l'ammoniaque caustique, et qu'on fait agir sur lui un nouvel excès de ce réactif, il se dissout du nitrate ammoniocuprique, tandis qu'on sépare un hydrate d'oxyde, vert, composé de CuO, HO.

M. Gerhardt examine ensuite les nitrates de plomb basiques, et n'en admet que deux :

$$AzO^5, 2PbO, HO \text{ nitrate biplombique}$$

et

$$AzO^5, 4PbO, 3HO \text{ nitrate quadriplombique.}$$

Le premier de ces sels est celui que M. Berzelius a analysé, et dont il donne précisément la formule précédente.

Le nitrate quadriplombique serait un sel nouveau, sur la préparation duquel M. Gerhardt donne l'indication suivante : on précipite le nitrate de plomb neutre, par un excès d'ammoniaque; on filtre et on lave longtemps; quand les lavages ont été suffisamment prolongés, le résidu est jaunâtre, grenu, et se présente, au microscope, sous la forme de tables rectangulaires tronquées sur les arêtes. On lave ce résidu avec un peu d'eau bouillante fort légèrement acidulée par l'acide nitrique destiné à enlever le peu de sous-carbonate qui pourrait s'y trouver; d'ailleurs, ce sous-carbonate est fort léger, et reste en suspension dans le liquide, tandis que le sous-nitrate se dépose promptement.

Ce sel a été desséché à 100 degrés avant son analyse.

M. Calvert a indiqué bien avant M. Gerhardt un nitrate quadriplombique, mais il le représente comme anhydre.

M. Calvert a de plus annoncé toute une série de nitrates polyplombiques, dont M. Gerhardt nie formellement l'existence. M. Calvert obtient la série de nitrates de plomb polyatomiques en versant de la potasse dans une dissolution de nitrate de plomb. Il les représente ainsi :

Binitrate triplombique.....	$AzO^5, 3HO + AzO^5 (PbO)^6$
Nitrate quadriplombique...	$AzO^5, (PbO)^4$
Nitrate quintiplombique....	$AzO^5, (PbO)^5$
Binitrate seplombique.....	$AzO^5, 3HO + AzO^5 (PbO)^{12}$
Nitrate octoplombique.....	$AzO^5, (PbO)^8 + 2HO.$

Le même chimiste fait connaître, en même temps que les nitrates polyatomiques précédents, plusieurs combinaisons de plomb extrêmement curieuses. Nous en aurions discuté la composition s'il avait indiqué avec plus de détails leur mode de formation et leurs propriétés principales.

Nous reproduirons sa note textuellement, en faisant toute réserve sur l'interprétation systématique qu'il a cru devoir adopter.

« En examinant l'action de l'ammoniaque sur l'hydrate de protoxyde de plomb dans des circonstances à peu près analogues où j'avais étudié celle des alcalis fixes, j'ai obtenu des produits jaunes verdâtres, cristallisés, qui sont des combinaisons d'oxyde de plomb, d'ammoniaque et d'eau en deux proportions différentes.

« Ces nouvelles combinaisons sont :

$$3PbO, AzH^4O$$
$$8PbO, AzH^4O.$$

« On peut considérer ces composés salins comme des *plombates d'oxyde d'ammonium* ou des plombates d'ammoniaque à 1 équivalent d'eau. Je crois que c'est le premier exemple où l'on soit arrivé à combiner l'ammoniaque avec un oxyde métallique et, de plus, à faire jouer à ces derniers le rôle d'oxacides. Effectivement, ces combinaisons ammoniacales renferment l'équivalent d'eau que l'on rencontre dans les oxysels ammoniacaux. Ces nouvelles combinaisons permettent d'espérer que l'on parviendra à combiner l'ammoniaque avec tous les métaux, et à obtenir avec eux des combinaisons semblables aux plombates.

« En faisant réagir l'ammoniaque sur des dissolutions plus ou moins concentrées de nitrate de plomb, j'ai découvert une série de sels qui acquiert de l'intérêt par le rôle qu'y joue l'ammoniaque, qui se trouve sous un état tout particulier. Si l'on chauffe légèrement ces sels, qui sont pour la plupart cristallisés, ils deviennent jaunes, et laissent dégager de l'eau et de l'ammoniaque. Si, à cette époque, on laisse refroidir, ils redeviennent blancs; mais vient-on à les chauffer davantage, ils donnent des vapeurs rutilantes, et fournissent, pour dernier produit, des massicots peu fusibles et d'un très-beau jaune.

« Je discute, dans mon mémoire, les formules que j'assigne à ces sels, et je fais voir que l'on ne peut les considérer comme des nitrates doubles de plomb et d'ammoniaque.

« Voici, je pense, les formules qu'on doit leur donner, en prenant pour point de départ le nitrate de plomb sébasique hydraté :

$$2(AzO^5, 6PbO) + 3HO$$
$$2(AzO^5, 5PbO, AzH^3)\ 3HO$$
$$2(AzO^5, 4PbO, 2AzH^3)\ 3HO$$
$$2(AzO^5, 3PbO, 3AzH^3)\ 3HO.$$

« Ces sels, que je nomme *nitrates de plomb ammoniacal hydraté*, sont donc des nitrates où 1 équivalent d'ammoniaque se substitue graduellement à 1 équivalent d'oxyde de plomb, comme en chimie organique le chlore remplace l'hydrogène dans quelques substances, ou, en d'autres termes, l'ammoniaque remplace l'oxyde de plomb, sans que rien soit changé à l'harmonie qui préside au groupement des autres éléments du sel pris pour type.

« Je suis également parvenu à obtenir deux sels où ce n'est plus sur l'oxyde de plomb renfermé dans le nitrate, que l'ammoniaque a agi, mais sur l'eau de cristallisation de ces sels. Ainsi, j'ai remplacé dans les nitrates sébasique et tribasique de plomb, 1 ou 2 équivalents d'eau par 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque.

« En effet :

Nitrate tribasique de plomb hydraté.	$2(AzO^5, 3PbO)\ 3HO$
Nitrate tribasique de plomb hydroammoniacal.....	$2(AzO^5, 3PbO), 2HO, AzH^4O$
Nitrate sébasique de plomb hydraté.	$2(AzO^5, 6PbO), 3HO$
Nitrate sébasique de plomb hydroammoniacal.....	$2(AzO^5, 6PbO), HO, 2(AzH^4O)$.

« Ces sels, qui ont tous les caractères des précédents, ont été également produits dans des circonstances à peu près pareilles. Ainsi, la préparation de ces sels est un exemple remarquable de l'influence que peuvent exercer les composés l'un sur l'autre, suivant le mode d'agir et l'état plus ou moins dilué de leur dissolution.

« Enfin, en faisant bouillir les sels précédents avec de l'ammoniaque liquide souvent renouvelé, j'ai obtenu des poudres cristallines jaune verdâtre, que je nomme *plombates d'oxyde d'ammonium nitré*, et qui me *paraissent* devoir être représentées de la manière suivante :

Premier composé.. $\begin{cases} 8PbO, AzH^4O \\ 2PbO, AzO^5; \end{cases}$

Deuxième composé.. $\begin{cases} 8PbO, AzH^4O \\ 4PbO, AzO^5; \end{cases}$

Troisième composé.. $\begin{cases} 8PbO, AzH^4O \\ 6PbO, AzO^5; \end{cases}$

Quatrième composé. $\begin{cases} 8PbO, AzH^4O \\ 8PbO, AzO^5. \end{cases}$

76. — Solubilité de l'oxyde de plomb dans l'eau distillée; par M. Yorke (*Philosophical Magazine*, vol. XXVIII, p. 17).

Nous avons déjà rendu compte (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 185) des expériences de M. Phillipps, relatives à l'action du plomb sur l'eau distillée; ces expériences paraissent démontrer nettement que le produit plombique qui prend naissance par l'action combinée de l'eau, de l'oxygène atmosphérique et du plomb, n'est jamais soluble, mais qu'il passe facilement et d'une manière toute mécanique à travers les filtres.

M. Yorke ne pense pas que l'on doive conclure ainsi à l'insolubilité du produit plombique, et il prétend que le tissu fibreux du papier employé pour filtrer agit à la manière des corps poreux qui fixent certaines matières solubles. Enfin, il ajoute qu'après une filtration prolongée, lorsque les fibres du papier sont saturées d'oxyde de plomb, la liqueur filtrée présente les caractères d'une solution plombique.

Ces faits ne nous semblent pas de nature à prouver la solubilité de l'oxyde de plomb dans l'eau distillée : cependant il paraîtrait d'après M. Yorke que l'eau qui séjourne au contact du plomb et de l'air peut déposer des cristaux d'oxyde de plomb sur le plomb lui-même et sur d'autres corps.

De plus, cette eau décomposée par un courant électrique a donné du plomb métallique au pôle négatif et du peroxyde de plomb au pôle positif.

77. — Précipitation de quelques métaux par l'hydrogène sulfuré; par M. A. Vogel (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 360).

La difficulté que l'on éprouve à séparer la dernière portion du liquide à la suite de la précipitation du plomb par l'hydrogène

sulfuré fait souvent recourir à l'action de la chaleur. M. Vogel a reconnu que le sulfure de plomb n'était pas absolument insoluble dans ces circonstances. Les acides les plus faibles, l'acide acétique lui-même, décomposent le sulfure et dissolvent du plomb.

Ce phénomène n'a pas lieu avec l'étain et le bismuth dont les sulfures sont complétement insolubles dans les acides et il a peu d'importance quand il s'agit des combinaisons de l'antimoine.

78. — Sur la présence de l'air atmosphérique, du chlore non combiné et de l'acide carbonique dans l'eau de quelques puits des faubourgs de Southampton, et de leur action sur le plomb ; par M. Osborn (*L'Institut*, n° 670, p. 370).

Le principal objet de ce mémoire, est de mettre en garde les personnes qui résident dans les environs de Southampton, contre l'emploi des tuyaux de plomb pour la conduite des eaux. L'auteur cite plusieurs exemples des conséquences graves qui sont résultées de l'usage de l'eau imprégnée de plomb, et indique les différents principes dissolvants qu'on rencontre dans ce liquide, dont l'un a été le chlore non combiné, découvert dans une source de New-Forest. L'eau possédait la propriété de blanchir le papier imprégné d'une décoction de bois du Brésil et de rougir le papier de tournesol par évaporation. La quantité de chlore non combiné a été déterminée par le chlorure d'argent et s'est trouvée, dans 20 onces, de 0,296 qui peut s'unir à 0,864 plomb et former 1,16 de chlorure de plomb par pinte anglaise. Le plomb tenu en solution par l'acide carbonique et l'oxygène de l'air atmosphérique a été converti en chromate de plomb et dosé comme chlorure de ce métal ; ce qui a indiqué 0,25 ou 0,2 d'oxyde par 20 onces d'eau. Les matières solides ont varié en quantité de 1 à 3 grains dans la même quantité d'eau, et se composaient de chlorures de sodium, de calcium et de magnésium, sulfate de chaux, silice et matière végétale.

79. — Iodure double de potassium et de plomb ; par M. F. J. Bernays (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVIII, p. 390).

En précipitant l'acétate de plomb par l'iodure de potassium, on trouve toujours un douzième d'iodure de plomb en moins, quel que soit le mode du mélange. Cette perte tient à la formation d'un iodure double de potassium et de plomb, lequel ne se laisse plus précipiter ni par l'acétate de plomb, ni par l'iodure de potassium.

Cet iodure est jaune, cristallin, aiguillé et se forme encore lorsqu'on traite l'iodure de plomb par l'acétate de potasse.

80. — Solution du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique; par M. Anthon (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 365).

Lorsque la concentration de l'acide sulfurique est faite dans des vases de plomb et dépasse 55 ou 60, soit 1,608 ou 1,702 de densité, le plomb s'attaque. Il se fait du sulfate de plomb qui se dissout dans l'acide sulfurique.

En donnant ainsi à l'acide sulfurique les densités croissantes de

$$1,724 = A$$
$$1,791 = B$$
$$1,805 = C$$

M. Anthon a trouvé que les quantités de sulfate de plomb produites étaient

$$A = \frac{1}{480}$$
$$B = \frac{1}{86}$$
$$C = \frac{1}{46}.$$

81. — Sur les anomalies apparentes que présente la distillation du mercure; par M. Ch. Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 419).

M. Barreswil pense, sans en fournir aucune preuve expérimentale, que le plomb et le zinc qui retardent la distillation du mercure, lorsqu'ils y sont dissous dans la proportion de 1 millième ou de 1 dix-millième, agissent ainsi en formant à la surface du mercure une pellicule d'oxyde. Pourquoi d'autres métaux non moins oxydables sont-ils sans influence? et en supposant qu'il y ait une action aussi prononcée de la part de cette petite quantité d'oxyde, le phénomène serait-il expliqué par la coïncidence des deux faits? Personne ne prendra au sérieux le rapprochement que l'auteur établit entre la distillation d'une eau recouverte d'huile et celle du mercure additionné de 1 dix-millième de métal dissous.

Au reste nous ne voulons nullement troubler la satisfaction des esprits qui se complaisent dans de pareilles analogies.

Quant à ce qui concerne l'influence tout opposée du platine, elle appartient au métal dissous, communiquant alors au mercure des propriétés spéciales que le plus simple examen fait découvrir.

Le platine divisé est absolument dénué d'influence sur la marche de la distillation du mercure.

82. — Purification du mercure; par M. WACKENRODER (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 29).

Le mercure se trouvant souvent souillé d'étain, on peut, pour le purifier, profiter de la solubilité complète de ce dernier métal dans l'acide hydrochlorique. Une quantité de 3 à 4 livres de mercure, recouvert d'acide muriatique brut, est exposée pendant quelques jours au soleil et remuée de temps en temps pour renouveler les points de contact du mercure et de l'acide. Il se dégage alors beaucoup d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré dû à l'acide sulfureux qui souille l'acide hydrochlorique du commerce, et le métal se recouvre d'une foule de bulles gazeuses. Si alors le mercure, toujours sous l'acide, est mis quelques heures en digestion à une température de 80° environ, il devient complétement soluble dans l'acide nitrique à chaud et peut être regardé comme parfaitement débarrassé d'étain.

On peut ainsi mettre le mercure du commerce à l'épreuve et reconnaître, par l'acide hydrochlorique mélangé d'environ $\frac{1}{8}$ d'acide sulfureux, s'il contient de l'étain. Il ne doit se dégager aucune trace d'hydrogène sulfuré.

83. — Purification du mercure; par M. ULEX (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 19).

On secoue le mercure métallique avec du perchlorure de fer dissous dans l'eau; le métal se divise à l'infini dans la solution qui doit être concentrée et employée dans la proportion d'une once par livre de mercure. Celui-ci, après un contact et une agitation suffisamment prolongés, se sépare en partie avec un éclat très-pur; une autre partie demeure divisée dans une masse grisâtre qui, traitée par l'acide hydrochlorique, abandonne les dernières portions du mercure. Il se fait en outre du calomel que l'on peut réduire.

Ce traitement laisse néanmoins l'or et l'argent mélangés au mercure.

84. — Réaction de l'iode sur l'oxyde de mercure; par M. KOENE (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 302).

M. Koene s'efforce d'assimiler la réaction de l'iode sur l'oxyde de mercure aux réactions du chlore sur les alcalis; il admet qu'a-

vant d'arriver à la formation d'un iodate mercurique, on produit une combinaison IO, correspondante à l'acide hypochloreux. Cette disposition serait surtout sensible en faisant agir une solution alcoolique d'iode sur du bioxyde de mercure précipité par voie humide. M. Koene ne parvient néanmoins à isoler aucun produit; il signale comme terme extrême de la réaction un iodate mercurique qui aurait pour formule

$$2(IO^5,HgO) + IO^5, HO.$$

Nous pouvons assurer qu'il ne se forme aucun iodate de cette composition dans toutes les autres circonstances où l'acide iodique se combine au bioxyde de mercure.

85. — Recherches chimiques sur le mercure; par M. E. Millon (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 333).

Ce mémoire renferme l'exposition détaillée et complète de recherches chimiques qui ont eu pour objet la purification du mercure, sa distillation, la détermination de son équivalent, les différents états de ses oxydes et de ses oxydochlorures, les affinités spéciales du bichlorure de mercure, les bisels mercuriels et les sels ammoniomercuriques. Quelques extraits de ce travail ont été publiés dans les *Annuaires de* 1845 et 1846; bien qu'ils soient fort incomplets, nous ne reviendrons pas ici sur les développements ultérieurs que ces premières parties ont reçus aujourd'hui. Cette nouvelle analyse serait fort longue et conduirait à des redites sans donner une idée de l'ensemble, qui ne peut se puiser que dans le travail même. Nous nous bornerons à insérer ici ce qui est relatif aux bisels mercuriels et aux composés qui se rattachent au bichlorure de mercure et à l'ammoniaque.

Ces deux séries de produits mercuriels n'ont pas été indiquées dans les précédentes insertions de l'*Annuaire de Chimie*.

Sels de bioxyde de mercure.

Nitrates mercuriques. — On s'accorde à nier l'existence d'un nitrate de bioxyde de mercure solide dans lequel l'acide et la base seraient en rapport d'équivalents égaux. Cette combinaison existe cependant, et c'est une de celles qui se produisent le plus ordinairement lorsqu'on met l'acide nitrique en rapport avec le bioxyde de mercure.

En somme, on obtient toujours très-facilement quatre composés essentiellement différents, et qui se représentent tous par de l'acide nitrique, du bioxyde de mercure et de l'eau.

Les formules qui représentent ces composés sont, en laissant de côté toute disposition systématique :

1° Nitrate sirupeux..... $AzO^5 + HgO + 2HO$

2° Nitrate cristallisé en aiguilles.... $AzO^5 + HgO + \frac{HO}{2}$

3° Nitrate cristallisé en lames rhomboïdes..... $AzO^5 + 2HgO + HO$

4° Poudre blanche cristalline..... $AzO^5 + 3HgO + HO$.

Ce dernier perd 1 équivalent d'eau par la chaleur et devient

$$AzO^5 + 3HgO.$$

Nitrate liquide ; nitrate bimercurique sirupeux :

$$AzO^5, 2HgO + AzO^5, 4HO,$$

ou bien

$$AzO^5, HgO, 2HO.$$

Lorsqu'on dissout le bioxyde de mercure dans l'acide nitrique en excès, et qu'on évapore à un feu doux, on obtient une liqueur sirupeuse, acide, qui, exposée au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique et recouverte ensuite d'une cloche, laisse déposer, au bout d'un temps variable, des cristaux volumineux. Si cette exposition dure plusieurs mois, la liqueur se recouvre de croûtes cristallines, qui peuvent devenir assez abondantes pour que tout le liquide disparaisse. Quelle que soit la durée de cette exposition au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique, la liqueur sirupeuse qu'on sépare des cristaux ou des croûtes offre une composition constante en azote et en mercure.

On obtient le même produit en faisant réagir l'acide nitrique en excès sur le mercure et en évaporant de même.

Cinq dosages de mercure, obtenus avec autant de nitrates sirupeux d'origine différente, ont donné, comme variations maximum pour le mercure, de 55,82 à 57,29 pour 100.

Trois dosages d'azote ont varié de 7,45 à 7,67 pour 100.

Il est probable que le nitrate sirupeux dissout une petite quantité

de nitrate cristallin, et comme ce dernier renferme une proportion de mercure plus forte, il élèverait un peu celle que la formule précédente attribue au nitrate sirupeux.

Peut-être, aussi, les nombres fournis par l'expérience n'expriment-ils que la dissolution du nitrate cristallin dans un nitrate liquide très-hydraté. L'expérience ne fournit aucun moyen de prononcer. Pourtant dans un cas, du nitrate sirupeux enfermé dans un flacon, s'était pris, après plusieurs mois, en une masse parfaitement solide.

Ce dernier fait résoudrait la question en faveur d'un composé défini et éloignerait toute idée de dissolution; il tendrait aussi à faire admettre un état liquide et un état solide pour le même composé.

Nitrate bimercurique acide, cristallisé, déliquescent :

$$AzO^5, 2HgO + AzO^5, HO.$$

ou bien

$$AzO^5, HgO, \frac{HO}{2}.$$

Ce sel, dont on ne paraît pas avoir soupçonné l'existence jusqu'ici, se forme : 1° lorsqu'on abandonne le nitrate sirupeux dans une atmosphère close, au-dessus de l'acide sulfurique ou de la chaux : c'est lui qui constitue les cristaux volumineux et les croûtes cristallines précédemment indiqués; 2° lorsqu'on verse du nitrate sirupeux dans de l'acide nitrique fumant et au maximum de concentration. Il se fait, dans ce dernier cas, une bouillie cristalline qu'il faut placer sur une brique ou sur de la porcelaine dégourdie, au-dessus de l'acide sulfurique, en employant toutes les précautions nécessaires à la préparation des acides sulfoiodiques.

Ce nitrate est déliquescent, et, d'un autre côté, il tend à perdre de l'acide nitrique, lorsqu'on le tient longtemps au-dessus de l'acide sulfurique. Aussi ne trouve-t-on une composition parfaitement constante que dans les cristaux volumineux qu'on sépare du nitrate sirupeux. Les croûtes cristallines donnent une proportion de mercure un peu forte, et cette proportion s'élève aussi dans le nitrate formé an sein de l'acide nitrique fumant, lorsque ce sel est abandonné dans son atmosphère close, durant plusieurs mois.

Nitrate bimercurique monohydraté :

$$AzO^5, HO + 2HgO.$$

Ce sel n'est pas aussi déliquescent que celui qui précède : il se présente, ordinairement, sous forme d'aiguilles qui s'humectent légèrement lorsqu'elles sont recouvertes d'un peu de nitrate acide, mais qui restent ensuite sensiblement inaltérées au contact de l'air. On l'obtient toujours sûrement, en faisant dissoudre, jusqu'à refus, du bioxyde de mercure dans de l'acide nitrique à $4\frac{1}{2}$ équivalents d'eau, étendu de son volume d'eau ; on sature à chaud, et le sel cristallise par le repos prolongé de la liqueur. Si l'acide nitrique n'est pas additionné d'eau, le sel est toujours mélangé d'une petite quantité de nitrate acide; on peut même obtenir ainsi que cela s'est présenté, dans un cas, un nitrate de composition intermédiaire, qui a pour formule :

$$2AzO^5, 3HgO + HO.$$

Le nitrate biatomique se produit encore lorsqu'on introduit du bioxyde de mercure jaune, récemment précipité, dans du nitrate sirupeux en excès, et qu'on prolonge le contact durant plusieurs mois, en agitant de temps à autre.

Nitrate trimercurique monohydraté :

$$AzO^5. HO + 3HgO.$$

Le même sel déshydraté, $AzO^5, 3HgO$.

Les trois nitrates précédemment décrits sont tous décomposés par l'eau; et lorsque celle-ci n'est point aiguisée par de l'acide nitrique, il se forme un produit (1) blanc insoluble, qui résiste quelque temps aux lavages par l'eau froide; celle-ci ne tarde pas cependant à faire prendre à la poudre blanche une teinte rosée, qui se fonce de plus en plus jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du bioxyde rouge de mercure. Cette décomposition est beaucoup plus rapide par l'eau bouillante.

Cette poudre blanche a offert la même composition dans trois préparations successives : on l'obtient très-abondamment en chauf-

(1) Le turbith nitreux, ou nitrate jaune basique, est un nitrate mixte, renfermant du nitrate de protoxyde ; les lavages à l'eau ne le décomposent pas, lorsqu'il est en proportion bien définie.

fant tous les nitrates de bioxyde jusqu'à ce qu'ils se prennent en une masse blanche que l'on pulvérise et qu'on lave sept ou huit fois à l'eau froide.

Ce sel supporte une chaleur de 100 degrés, sans rien perdre; mais à 120 degrés il se fait une perte d'eau légerement acide, qui a été déterminée au bain d'alliage.

Cette perte se fait tout entière à 120 degrés, et le sel ne change plus jusqu'à 250 degrés, où apparaissent des vapeurs nitreuses peu abondantes; il faut chauffer jusqu'au point d'ébullition du mercure pour que la décomposition soit assez active, et il est impossible d'y saisir aucune phase intermédiaire avant d'arriver au bioxyde rouge de mercure.

Le nitrate triatomique est d'un blanc très-pur : il reste encore blanc après la déshydratation, et ce n'est qu'après avoir supporté une perte notable d'acide nitreux qu'il se colore.

Ce nitrate correspond indubitablement au turbith minéral, dont on connaît la couleur jaune intense; la correspondance ne se décèle pas seulement par les rapports des nombres, elle se déclare encore d'une manière fort intéressante dans les réactions par double échange : ainsi verse-t-on un sulfate neutre de soude ou de potasse sur ce nitrate triatomique blanc, *anhydre ou déshydraté*, celui-ci se convertit aussitôt en turbith minéral jaune

$$AO^5, 3HgO + SO^3, KO = SO^3, 3HgO + AzO^5, KO.$$

A l'aide du chromate et du carbonate de potasse, on forme de même un chromate et un carbonate triatomiques de mercure. La réaction des chlorures solubles alcalins et terreux est fort curieuse; elle donne naissance à un oxydochlorure de mercure d'une belle couleur pourpre, qui a pour formule

$$HgCl + 3HgO.$$

La réaction ne peut s'expliquer qu'en faisant jouer six molécules du chlorure alcalin et six molécules de nitrate triatomique en présence de l'eau :

$$6(AzO^5, 3HgO) + 6KCl + Aq = 4(HgCl, 3HgO) + 6(AzO^5, KO) + 2HgCl.$$

Il est impossible de ne pas être frappé des relations qui existent entre cette double série de réactions et de formules :

AzO^5, 3HgO
SO^3, 3HgO
CrO^3, 3AgO
CO^2, 3HgO
HgCl, 3HgO.

Avant de quitter cette exposition des nitrates de mercure, on peut remarquer que M. Lefort a déjà su reconnaître cinq composés différents résultant de l'action de l'acide nitrique sur le mercure et donnant tous la réaction des protosels. On peut donc compter déjà une dizaine de sels différents formés par un même métal et un même acide. Et qu'on ne pense pas que ce soit tout ce qui peut se produire entre l'acide nitrique et le mercure : M. Brooks a signalé un nitrate mixte renfermant du protoxyde et du bioxyde. Ses analyses ne sont pas, il est vrai, à l'abri de tout reproche; mais on rencontre souvent des nitrates de mercure qui ne peuvent rentrer ni dans la série de M. Lefort, ni dans la série précédente, et qui se comportent comme des nitrates formés de protoxyde et de bioxyde de mercure, en proportions parfaitement définies, et doués des propriétés les plus intéressantes.

Chromates mercuriques. — Les indications qu'on possède sur les combinaisons de l'acide chromique et du bioxyde de mercure sont très-vagues.

M. Berzelius représente par CrO^3, HgO le chromate de mercure dont on doit la description à Vauquelin; mais il s'agit évidemment, dans le travail original, d'un chromate basique. Ce sont, en effet, des chromates polyatomiques qui se forment lorsqu'on précipite le nitrate acide de mercure par le bichromate de potasse, ou bien lorsqu'on fait bouillir avec ce dernier sel, soit de l'oxyde jaune amorphe, soit de l'oxyde rouge de mercure.

Ces différents chromates, qui sont tous peu solubles, et qu'on doit laver longtemps à l'eau lorsqu'on veut les débarrasser des produits solubles en présence desquels ils prennent naissance, se rattachent à deux formules :

$$CrO^3, 3HgO \text{ et } CrO^3, 4HgO.$$

Le chromate triatomique se produit toujours lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec l'oxyde jaune de mercure, ou bien

lorsqu'on verse du nitrate de bioxyde dans une solution de bichromate potassique. Le sel est amorphe dans les deux cas ; sa couleur est d'un rouge brique très-foncé.

Quant au chromate quadriatomique, il se forme constamment par l'ébullition prolongée de l'oxyde de mercure calciné dans une solution de bichromate potassique. On observe, dans la nature du produit, une particularité intéressante : tantôt il est d'un rouge violacé de la teinte la plus riche ; tantôt, au contraire, il est brun et sans éclat. On n'a pu saisir les circonstances qui déterminaient la formation du chromate violet ou du chromate brun ; mais ces deux états sont encore caractérisés par une différence de composition assez sensible, bien qu'elle ne permette pas d'admettre deux formules différentes.

L'oxyde de mercure peut se dissoudre dans une solution bouillante d'acide chromique, et la liqueur laisse déposer des cristaux par le refroidissement ; leur examen offrirait de l'intérêt dans une révision spéciale des chromates.

Iodate mercurique. — IO^5, HgO.

Ce sel s'obtient en précipitant, par double décomposition, l'iodate de soude et le nitrate mercurique ; ou bien en versant, dans ce dernier sel, l'acide iodique dissous. On prépare aussi très-bien de l'iodate de mercure, par la voie sèche, en chauffant au bain d'alliage un mélange de bichlorure de mercure et d'acide iodique. On s'arrête, dans l'application de la chaleur, au moment où apparaît du chlorure d'iode ; en même temps se dégagent aussi de l'iode et de l'oxygène. L'iodate de mercure reste sous forme cristalline ; on le purifie par des lavages à l'alcool et à l'eau. Il est entièrement insoluble dans ces deux liquides.

L'acide iodique et le bioxyde de mercure sont combinés équivalent à équivalent, quel que soit le mode de préparation. La chaleur décompose l'iodate en oxygène et en biiodure de mercure. Les nombres de décomposition montrent que la réaction est aussi nette que pour l'iodate neutre de potasse ou d'argent.

Le bichlorure de mercure, traité par l'acide iodique, ne laisse précipiter que des traces insignifiantes d'iodate de bioxyde.

Carbonates mercuriques. — Il n'est pas indifférent d'employer dans cette préparation un carbonate alcalin ou son bicarbonate. Le

carbonate mercurique n'a pas en effet la même composition dans ces deux cas. Fait-on usage d'un bicarbonate, le sel est triatomique CO^2, 3HgO, et ne renferme que 86 pour 100 de mercure. Avec un carbonate neutre, le sel mercuriel est quadriatomique et se représente par CO^2, 4HgO : il contient près de 88 pour 100 de métal.

Dans l'un et l'autre cas le sel est amorphe; on y reconnaît, au microscope, des globules arrondis d'une extrême ténuité : traités par la potasse caustique en excès, ces deux carbonates abandonnent de l'oxyde jaune. Ils sont stables, se laissent laver à l'eau froide, et résistent, lorsqu'ils sont secs, à une température de 130 degrés, appliquée pendant plusieurs heures.

Pour les obtenir purs, il faut verser goutte à goutte une solution de nitrate de mercure dans le carbonate alcalin tenu en grand excès.

En opérant d'une manière inverse, on ferait d'abord un nitrate basique insoluble qui pourrait se mélanger au carbonate. Lorsqu'on prépare le carbonate quadriatomique, le carbonate alcalin doit toujours rester en très-grand excès. La même précaution n'est pas nécessaire pour préparer le carbonate triatomique à l'aide du bicarbonate.

Ces deux carbonates mercuriels diffèrent peu d'aspect; cependant le carbonate triatomique est d'un brun assez foncé; le carbonate quadriatomique est plus pâle et d'une teinte ocracée.

Oxalate mercurique. — Nous n'indiquons qu'un seul oxalate de mercure, celui qu'on obtient par double échange. Il en existe d'autres cependant provenant de l'action de l'acide oxalique sur l'oxyde de mercure amorphe ou cristallisé, et sur l'oxyde jaune de préparation ancienne ou récente. Mais ces composés se modifient si facilement, qu'il a été impossible, malgré des analyses multipliées, de rapporter les différences de leur constitution à des circonstances bien définies. Il est très-probable qu'en faisant agir l'acide oxalique sur le bioxyde de mercure dans ses différents états, on obtient des oxalates qui varient dans leur composition autant que l'oxyde de mercure lui-même varie dans sa constitution moléculaire; mais ce sont des arrangements d'une grande fragilité, que des circonstances nombreuses doivent changer, en les ramenant au type unique qui semble se confondre avec l'oxalate précipité.

Tous ces oxalates doivent être analysés avec circonspection; ils détonent, en effet, avec violence quand on les chauffe, et brisent

les tubes à analyses, si l'on ne prend soin de les diviser par leur mélange avec de la chaux caustique pour le dosage du mercure, et avec de l'oxyde de cuivre pour le dosage du carbone.

L'oxalate obtenu par double décomposition a pour formule

$$C^2O^3, HgO, \frac{HO}{2}.$$

En doublant la formule, on représente cet oxalate comme un sel biatomique acide :

$$C^2O^3, 2HgO + C^2O^3, HO.$$

Acétate mercurique. — L'acide acétique ne forme jamais qu'une seule combinaison avec l'oxyde de mercure; l'action de l'eau conduit sans transition au bioxyde de mercure, et la chaleur n'agit sur l'acétate qu'au moment où elle produit une décomposition profonde.

Lorsqu'on abandonne les paillettes blanches et brillantes de cet acétate au-dessus de la chaux et de l'acide sulfurique, elles ne changent pas d'aspect, à moins cependant que leur séjour ne soit très-prolongé, et qu'elles n'aient à supporter les fortes chaleurs de l'été. Elles jaunissent alors à la surface; mais cette altération, toujours très-superficielle, ne modifie pas le poids du sel d'une manière appréciable.

Lorsqu'on fait supporter à ce sel l'épreuve du bain d'alliage, il fond à 170 degrés et reste intact jusqu'à 180 degrés; à une température plus haute, des vapeurs d'acide acétique se produisent, et en même temps se fait une émission abondante de paillettes fines, blanches et brillantes, qui s'élèvent et retombent dans le tube : du mercure apparaît et des gaz se développent.

Il faut encore ici doubler la formule, et considérer le sel comme un biacétate biatomique :

$$C^4H^3O^3, 2HgO + C^4H^4O^4.$$

Précipités formés par le bichlorure de mercure et l'ammoniaque.

En versant de l'ammoniaque caustique dans du bichlorure de mercure en solution aqueuse, il se fait aussitôt un précipité blanc qui augmente par l'addition de l'alcali volatil et ne disparaît pas

dans un excès de réactif. On obtient encore un précipité blanc lorsqu'on fait tomber goutte à goutte la solution de sublimé dans l'ammoniaque. Lorsqu'on prend séparément chaque produit formé dans un excès de l'un ou de l'autre réactif, on est porté, au premier examen, à les confondre ensemble. Tous deux, en effet, d'une égale blancheur, se suspendent de même dans le liquide auquel ils communiquent un aspect émulsif; et, si on les examine au microscope, ils se présentent l'un et l'a utresous forme de globules arrondis, disséminés et d'une ténuité extrême. Mais la composition chimique est loin de confirmer cette identité apparente : pour peu que les conditions où se fait le mélange viennent à changer, la composition change aussi; et, si l'on fait intervenir l'influence des lavages à l'eau froide ou à l'eau chaude, les variations seront extrêmes. La proportion du mercure oscillera entre 76 et 85,5 pour 100; celle du chlore entre 7,5 et 21; et celle de l'azote entre 3 et 6.

On comprend les difficultés que présente l'étude de combinaisons aussi nombreuses, qui ne se dissolvent point, ne se subliment point, ne forment aucun hydrate, ne perdent par l'application ménagée de la chaleur que des quantités insignifiantes de bichlorure de mercure; qui, de plus, n'affectent jamais l'état cristallin, et se confondent, par leur forme, au microscope aussi bien qu'à l'œil nu. Il était utile néanmoins de rechercher quelques règles pour isoler des termes constants et bien distincts, au milieu de tous ces produits liés par une parenté physique très-étroite : comme l'analyse élémentaire était le seul guide, chaque composé obtenu dans des conditions bien définies a fourni le dosage de la totalité ou du plus grand nombre de ses éléments. Quant aux circonstances de la préparation, elles offraient le point le plus délicat à régler.

Quelques principes nouveaux ne se justifieront que par l'impossibilité absolue de recourir à ceux dont l'usage est consacré.

Lorsqu'on précipite un sel dissous par une quantité minime de réactif versé peu à peu, le produit insoluble qui se forme étant recueilli sur un filtre, et séché sans aucun lavage préalable, sera considéré comme un produit distinct, s'il diffère considérablement, par sa composition, 1° du composé que l'on obtiendra en le lavant à l'eau froide; 2° du composé que l'on obtiendra en le lavant à l'eau chaude.

Or, c'est précisément ce qui se remarque en versant à froid l'am-

moniaque caustique non carbonatée et très-pure dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure. On obtient un premier précipité qui renferme 76,04 pour 100 de mercure et 21,53 pour 100 de chlore. Lave-t-on ce précipité à l'eau froide, jusqu'à ce qu'elle cesse d'agir sur lui, on arrive à un composé qui contient 84,43 pour 100 de mercure et 11,5 pour 100 de chlore. Enfin emploie-t-on l'eau bouillante jusqu'aux dernières limites de son action, le précipité sublimé ne contient plus que 7,57 pour 100 de chlore, tandis que la proportion de mercure s'élève à 85,54.

Le premier précipité ne peut être modifié dans sa composition que par une légère interposition du bichlorure dissous qui l'imprègne; et en effet cette interposition se constate par l'analyse. Il est facile d'en tenir compte; mais n'est-il pas vrai qu'en allant de suite au delà de ce précipité, pour ne s'arrêter qu'au produit qui résulte des lavages à l'eau froide ou à l'eau chaude, on perdrait une succession de phénomènes qui peut devenir essentielle, et qui sert en effet pour interpréter la constitution de ces différentes combinaisons ?

Il peut arriver aussi que les lavages à l'eau froide se bornent à enlever la matière interposée; mais alors l'analyse entre le produit brut et le produit lavé n'indique que de faibles différences. Ce cas s'observe lorsqu'on verse goutte à goutte le bichlorure de mercure dans l'ammoniaque caustique maintenue en grand excès. Les lavages à l'eau froide ne le modifient point; l'eau chaude, au contraire, apporterait une modification profonde.

On doit comprendre que cette analyse des précipités immédiats non lavés n'a de valeur que par sa comparaison avec l'analyse des produits qui résultent du lavage.

Cette méthode, combinée avec l'emploi successif de chaque réactif en excès, avec la température plus ou moins élevée de ces mêmes réactifs au moment des mélanges, avec les lavages par l'eau froide ou par l'eau chaude, a servi à fixer le nombre et la nature des composés que forme l'action réciproque de l'ammoniaque et du bichlorure de mercure.

Il existe un terme constant, obtenu par l'eau chaude indépendamment de toutes les autres conditions. Peu importent les proportions et le mode du mélange; dès que l'eau chaude intervient, et qu'on épuise son action, on obtient le chlorure de la base ammoni-mercurique

$$2HgO, HgCl, HgAzH^2.$$

C'est par cette combinaison que commencera la revue des produits que forment l'ammoniaque caustique et le sublimé.

Oxychlorure ammonitrimercurique. — La formation de ce produit a déjà été indiquée par plusieurs chimistes dans l'action de la potasse caustique sur le précipité blanc proprement dit; mais il ne prend naissance, dans cette réaction, que par des circonstances fortuites. La potasse change, en effet, le chlorure lui-même en base ammonimercurique.

$$3HgO, HgAzH^2, 3HO.$$

Cet oxychlorure se distingue par sa couleur jaune; examiné au microscope, il se compose, comme les autres produits chlorammomercuriques, de globules arrondis, disséminés et d'une grande ténuité.

Le procédé de préparation le plus expéditif consiste à verser une solution de bichlorure dans l'ammoniaque caustique et à traiter le précipité par l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il soit d'un jaune intense.

La composition s'exprime par

$$2HgO, HgCl, HgAzH^2.$$

Chlorure ammoniquadrimercurique. — Ce composé s'obtient en versant peu à peu l'ammoniaque caustique dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure, qu'on a soin de laisser en grand excès jusqu'à la fin de la réaction. Il offre, avec le produit précédent $2HgO, HgCl, HgAzH^2$, un rapport de constitution bien remarquable : tout l'oxygène se trouve remplacé par du chlore; il renferme par conséquent $3HgCl, HgAzHz^2$. C'est encore, si l'on veut, du précipité blanc $HgCl, HgAzH^2$, plus 2 équivalents de bichlorure de mercure; mais il paraît plus simple de le rapporter au groupement de la base ammonimercurique, qui remplace successivement tout son oxygène par du chlore :

$$(3HgO), HgAzH^2$$
$$(2HgO, HgCl), HgAzH^2$$
$$(3HgCl) HgAzH^2.$$

L'interposition d'une petite quantité de bichlorure de mercure a

diminué dans l'analyse le chiffre du mercure et élevé celui du chlore; cette interposition est encore plus notable lorsque la solution de bichlorure est au maximum de concentration.

Précipité blanc ; chlorure ammonibimercurique.

Avant de fixer la nature du produit qu'on obtient en lavant à l'eau froide le composé précédent, il est nécessaire d'établir la composition des précipités qui se forment dans le cas où le bichlorure est introduit dans un excès d'ammoniaque caustique.

Le précipité qui se produit dans cette dernière circonstance est blanc. La composition qu'il prend au moment même où il se forme ne change pas par le lavage à l'eau froide ; et, en général, il offre une stabilité particulière qui explique comment il a été distingué entre tous les composés que forment l'ammoniaque et le bichlorure de mercure. Ce produit n'est autre, en effet, que le précipité blanc, très-bien analysé par M. Robert Kane, et désigné sous le nom de *chloramidure mercurique*

$$HgCl, HgAzH^2.$$

Le dosage des trois éléments essentiels, mercure, chlore et azote, a présenté une coïncidence parfaite avec les nombres théoriques.

Plusieurs résultats analytiques ont fait reconnaître la permanence des proportions qui entrent dans la composition du précipité blanc : lorsqu'on n'avait pas encore déterminé les conditions simples mais nécessaires de sa pureté, *l'introduction du bichlorure dans l'ammoniaque caustique en excès et le lavage du précipité à l'eau froide*, on obtenait toujours des nombres très-rapprochés de ceux que la théorie indique, mais qui n'étaient pourtant pas satisfaisants.

Dans les cas où le mélange des réactifs se faisait d'une manière inverse, on constatait les modifications les plus profondes. Les précipités fournis par exemple en versant l'ammoniaque dans le bichlorure en excès variaient de 75,5 à 84,68 pour 100, suivant que la dissolution de bichlorure était plus ou moins chaude au moment du mélange, suivant que le précipité était plus ou moins lavé à l'eau froide.

Le dosage du produit qu'on obtient *en versant l'ammoniaque goutte à goutte dans une solution refroidie de bichlorure main-*

tenue en grand excès, et en lavant ensuite le précipité à l'eau froide, a fourni des nombres qui ne peuvent s'accorder qu'avec une formule assez complexe, laquelle renfermerait 1 équivalent de précipité blanc et 2 équivalents d'oxychlorure ammonimercurique,

$$HgCl, HgAzH^2 + 2(2HgO, HgCl, HgAzH^2).$$

Ce groupement complexe n'a pas moins de tendance à se produire que le précipité blanc, toutes les fois que le bichlorure est en excès. C'est ainsi qu'il se forme encore lorsque le bichlorure de mercure est en solution bouillante, et peu importe dans ce dernier cas que le précipité soit ou non lavé à l'eau froide.

Ce chlorure ammonimercurique complexe n'est pas la seule combinaison qui puisse exister entre le précipité blanc et le chlorure ammonimercurique proprement dit : en effet, si l'on verse le bichlorure de mercure bouillant dans l'ammoniaque caustique en excès, et qu'on lave à l'eau froide, on ne forme plus du précipité blanc, mais un autre composé complexe dans lequel le précipité blanc est en proportion très-forte.

Ce composé a pour formule

$$4(HgCl, HgAzH^2) + 2HgO, HgCl, HgAzH^2.$$

Les deux groupements complexes qui viennent d'être décrits se distinguent par une teinte légèrement jaunâtre. Il est probable que ce ne sont pas les seuls produits de cette nature qui peuvent prendre naissance en modifiant l'action réciproque de l'ammoniaque et du sublimé.

En résumé, l'action réciproque de l'ammoniaque caustique et du bichlorure de mercure conduit à deux groupements ammonimercuriques essentiels : l'un est biatomique, l'autre quadriatomique.

Le premier ne comprend qu'un terme :

$$HgCl, HgAzH^2;$$

le second renferme deux termes :

1° $3(HgCl), HgAzH^2$
2° $(2HgO, HgCl), HgAzH^2$.

La combinaison de ces deux groupements l'un avec l'autre produit deux groupements complexes :

$$1^\circ\ HgCl, HgAzH^2 + 2(2HgO, HgCl, HgAzH^2)$$
$$2^\circ\ 4(HgCl, HgAzH^2) + 2HgO, HgCl, HgAzH^2.$$

On remarque qu'en prenant l'ammoniaque en excès, le précipité blanc tend à se produire, ou bien est remplacé par un groupement complexe dans lequel il intervient encore en forte proportion (n° 2); en d'autres termes, le groupement biatomique se forme de préférence. Lorsqu'au contraire c'est le bichlorure de mercure qui est en excès, le groupement quadriatomique apparaît plus tôt que l'autre, et c'est encore à ce dernier qu'aboutissent tous les composés chlorammonimercuriques lorsqu'ils sont lavés à l'eau bouillante.

Toutes ces combinaisons pourraient, il est vrai, se représenter par l'association de groupements biatomiques unis en proportions variables : en faisant intervenir, par exemple, 2HgCl, 2HgO, et HgCl, $HgAzH^2$, on aurait la série suivante :

$$HgCl, HgAzH^2$$
$$2HgCl + HgCl, HgAzH^2$$
$$2HgO + HgCl, HgAzH^2$$
$$2HgO + 2(HgCl, HgAzH^2)$$
$$2HgO + 5(HgCl, HgAzH^2).$$

Mais une pareille disposition aurait l'inconvénient sinon de rompre, au moins de compliquer et d'obscurcir les relations numériques qui existent entre ces dernières combinaisons et les sels ammonimercuriques.

86. — Sulfate d'oxyde et de sulfure mercurique; par M. J. Jacobson (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 410).

L'auteur a soumis à l'analyse la combinaison curieuse que M. Berzelius formule, d'après M. H. Rose, par $SO^3,HgO + HgS$. Pour sa préparation, il se servit d'une solution saturée et limpide d'hydrogène sulfuré dans l'eau, qui fut ajoutée à une solution de sulfate de mercure tant qu'il se forma un précipité blanc floconneux.

Une partie de ce précipité qui se déposa facilement et put être séparé sans peine du liquide laiteux, fut complétement lavée à l'eau froide, de façon que ce liquide n'offrit plus la réaction de l'acide sulfurique ni du mercure. Il resta parfaitement blanc, et ce ne fut

que pendant la dessiccation à 100 degrés qu'il prit une teinte jaune à la surface. Une autre partie fut bouillie avec de l'eau distillée dans une capsule de platine, jusqu'à ce qu'elle fût également sans aucune réaction acide sur le tournesol. Ce dernier produit présente à la longue une teinte jaune, mais différente de celle du turbith; du reste, cette coloration se manifesta aussi par le simple lavage à l'eau chaude. Il fut ensuite séché à 100 degrés sans que la teinte se fonçât.

Ces divers précipités, tant jaunes que blancs, tant humides que séchés à 100 degrés, sont un peu solubles dans les acides. Après avoir été arrosés d'acide hydrochlorique affaibli, ils donnent à l'aide du chlorure de barium, du sulfate de baryte, et par l'hydrogène sulfuré, du sulfure de mercure. Les acides concentrés (sulfurique, hydrochlorique et nitrique) en dissolvent au point d'ébullition un peu plus qu'à froid. Chauffée avec l'acide nitrique, cette combinaison subit par une addition d'acide hydrochlorique, une action prompte et forte; la plus grande partie du soufre se change en acide sulfurique. L'hydrate de potasse, même à froid, rougit ce précipité, et par l'ébullition lui donne une couleur brun foncé. L'acide hydrochlorique chaud en dissout une partie; l'autre reste sous forme de sulfure noir de mercure. Le carbonate de soude à froid le jaunit un peu, et le noircit soudainement par l'ébullition en même temps qu'il le change en sulfure de mercure insoluble dans l'acide hydrochlorique.

Chacun des deux précipités traités par l'eau, chaude ou froide, fut soumis à une analyse particulière, mais d'après la même méthode. Séchés à 100 degrés, et pesés, ils furent mis en digestion dans l'eau régale et chauffés doucement jusqu'à solution complète du sulfure de mercure. Le soufre fut comme à l'ordinaire calculé tant d'après ce qui s'en sépara, que d'après le sulfate de baryte formé par le chlorure de barium; et le mercure, d'après le sulfure mercurique formé par l'hydrogène sulfuré et séché à 100 degrés. L'oxygène fut évalué par le déficit.

L'analyse s'accorde assez exactement avec la formule :

$$SO^3, 2HgO, HgS.$$

Ainsi, la composition du sulfosulfate trimercurique ne serait pas, comme on aurait dû le supposer par analogie avec le sulfonitrate du même métal, une combinaison de 2 équivalents de sulfure de mercure et de 1 équivalent de sulfate.

N'est-il pas permis de croire que l'oxyde trimercurique $(HgO)^3$, peut remplacer 1 ou 2 équivalents d'oxygène par 1 ou 2 équivalents de soufre, sans cesser d'être basique? Remarquons cependant que la composition précédente pourrait appartenir aussi à un hyposulfite trimercurique :

$$S^2O^2, (HgO)^3.$$

87. — Rochage de l'argent; par M. H. Rose (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 283).

Jusqu'à présent, on n'a observé ce phénomène que quand la surface du métal est en contact avec l'air. Cependant il peut se rencontrer dans des circonstances tout autres.

L'argent pur fondu sous une couche de potasse ou de sel marin, ou des deux ensemble, se refroidit avec une surface unie et nette. Mais que dans la masse en fusion on jette quelques cristaux de salpêtre ou de nitrate de soude, et qu'on laisse refroidir lentement, on trouvera que le métal a roché sous la couche de sel qui peut être épaisse de trois à quatre pouces.

Le nitrate a donc fourni de l'oxygène; et il est à remarquer que cet oxygène pénétre jusqu'au fond du creuset.

Si la substance que l'on jette dans la masse saline laisse échapper trop facilement son oxygène, comme le chlorate de potasse, il ne se fait aucune absorption du gaz; mais le bichromate de potasse peut occasionner une projection, et il se forme alors de l'oxyde de chrome, qu'après solution du sel marin et du chromate neutre, on peut recueillir en écailles minces.

Le peroxyde de manganèse est sans action.

Dans le contact prolongé de l'argent et du sel marin en fusion, il se produit une quantité notable de chlorure d'argent; et comme la solution dans l'eau du sel marin n'est point alcaline, il est probable qu'il se volatilise du sodium.

L'argent, ainsi traité, a perdu dans plusieurs opérations 2,7, 1,29 et 1,12 pour 100.

Le cuivre fondu sous une couche de chlorure de sodium en fusion, forme aussi du chlorure de cuivre; et lorsqu'on fait un mélange de cuivre et d'argent, le chlorure de cuivre se fait de préférence et préserve l'argent.

Le cuivre offre aussi pendant sa fusion le phénomène du rochage;

le bismuth est dans le même cas. Mais dans ces deux métaux (cuivre et bismuth) les causes, ainsi que M. Karsten l'a fait observer (dans son *Système de métallurgie*, t. V., p. 47), sont incontestablement tout autres.

L'or ne roche pas.

M. H. Rose a très-souvent solidifié de grandes quantités de mercure, mais il n'a rien remarqué d'analogue au rochage de l'argent.

L'oxyde de plomb, au contraire absorbe l'oxygène (voyez *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 185, *Mémoire* de M. Leblanc).

88. — Moyen de faire disparaître les taches produites sur la peau par le nitrate d'argent (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 200).

L'iodure de potassium solide ou en solution dans l'eau forme, avec les taches noires que le nitrate d'argent imprime sur la peau, un iodure jaunâtre qui se confond avec la teinte des tissus.

89. — Lingot de palladium obtenu par MM. Schmidt et Johnson (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 335).

Les minerais aurifères de la mine de Gongo-Socco du Brésil renferment généralement du palladium, de l'or, de l'argent, du cuivre et du fer. On traite le minerai par l'acide nitrique ; l'argent est précipité par une solution de sel marin ; dans la liqueur, on met des lames de zinc qui précipitent le palladium et le cuivre. Ces deux métaux sont redissous dans l'acide nitrique. On sursature d'ammoniaque qui dissout le cuivre. Le sel de palladium ammoniacal est chauffé au rouge, ce qui donne l'éponge de palladium. Celle-ci est enfin mise sous la presse hydraulique et forgée comme le platine.

90. — Sur la fusibilité du rhodium et de l'iridium, et sur la densité de ces mêmes métaux ; par M. Hare (*Revue scientifique*, t. XXVII, p. 223).

En employant le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène dont on lui doit l'invention, M. Hare est parvenu à fondre plusieurs échantillons d'iridium, de rhodium et même de l'osmiure d'iridium.

L'iridium, qui avait été fourni comme échantillon pur, paraissait retenir de l'osmium qui s'oxydait et se volatilisait durant la fusion. A un moment de cette fusion, il y eut une sorte de réaction intérieure et projection du métal, qui se solidifia ensuite sous forme de petits globules. L'un de ces globules était creux. A force de fusions

prolongées et répétées, le métal devint non-seulement plus compact, mais aussi plus fusible.

L'iridium fondu a le grain de l'acier fondu et la blancheur de l'antimoine. On peut le polir, et bien qu'il ait la dureté de l'acier non trempé, il se laisse couper par le ciseau.

Dans la fusion d'un échantillon d'iridium, le globule, en se refroidissant, laissa écouler une partie du métal intérieur, et produisit ainsi une cavité où l'on pouvait distinguer des paillettes cristallines. L'iridium fondu avait une densité de 21,80. Du platine également fondu offrit seulement une densité de 19,70 ; mais le même échantillon, après avoir été forgé, atteignit une densité de 21,23.

Le rhodium est au moins aussi fusible que l'iridium ; il donne un globule fluide comme du mercure, qui, en se refroidissant, perd son éclat métallique et se recouvre de paillettes cristallines. Après sa fusion le globule coupé au ciseau et examiné au microscope, parut légèrement poreux ; sa densité était de 11,00. La couleur du rhodium se rapproche de la nuance rougeâtre du bismuth.

L'osmiure d'iridium naturel est beaucoup plus difficile à fondre que l'iridium pur : la plus forte chaleur du chalumeau permet d'apercevoir quelques points en fusion et l'on peut amener les paillettes à se lier entre elles. M. Hare est parvenu cependant à obtenir un globule du poids de 45 grains. Il avait pour densité 20,4.

Dans ces différents essais, M. Hare a conçu des doutes sur la pureté de l'iridium. Ce sentiment se trouve confirmé, comme on peut le voir, par les recherches de M. Claus.

91. — Platine à l'état d'oxydation ; par M. Osann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 374).

Les remarques que renferme cette note ont été faites déjà par M. Schoenbein. Elles consistent 1° dans l'action d'un fil de platine sur l'iodure de potassium incorporé à l'amidon, lorsque ce fil de platine a fait office d'électrode positif dans la décomposition voltaïque de l'eau distillée la plus pure ; 2° dans l'action analogue de la mousse de platine, abandonnée au contact de l'iodure de potassium et de l'amidon.

M. Osann s'est entouré de précautions extrêmes dans ces deux expériences, afin de s'isoler de toute autre influence ; et c'est ainsi que ses résultats ne sont pas dépourvus de tout intérêt, même venant après ceux de M. Schoenbein.

92. — Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus; par M. Raewsky (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 353).

Cette note ne renferme que l'indication très-sommaire des résultats obtenus par l'auteur.

L'action de l'acide nitrique sur le sel vert de Magnus présente deux cas parfaitement distincts : lorsque l'acide n'est pas en excès, on obtient le sel nitrique de Gros

$$PtCl, O, Az^2H^6, AzO^5.$$

Si l'acide nitrique est, au contraire, en très-grand excès, au lieu du sel précédent, on obtient un autre sel nitrique appartenant à une nouvelle série, et qui a pour formule :

$$Pt\left\{\begin{matrix}\frac{Cl}{2}\\ \frac{O}{2}\end{matrix}\right\}, O, Az^2H^6, AzO^5.$$

Ce sel n'est autre chose que celui de Gros, dans lequel une certaine quantité de chlore est remplacée par une quantité équivalente d'oxygène. Cela ressortira facilement des formules suivantes :

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right\} O^2, N^{12}Az^4, 2AzO^5, \text{ 2 équivalents du sel de Gros.}$$

$$Pt^2\left\{\begin{matrix}Cl\\ O\end{matrix}\right\} O^2, H^{12}Az^4, 2AzO^5, \text{ 2 équivalents du nouveau sel.}$$

En terminant, l'auteur ajoute encore que le dépôt, qui présente l'aspect de la mousse ou du noir de platine, et dont M. Gros a signalé la production dans la formation de son sel nitrique, est une circonstance exceptionnelle qu'il faut attribuer à un commencement de décomposition par la chaleur du sel vert de Magnus. Dans tous les cas, ce dépôt ne paraît pas être du platine.

93. — Recherches sur le ruthénium et l'iridium; par M. Claus (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 234).

Nous avons déjà fait connaître (*Annuaire de Chimie* 1846, p. 229) les détails fournis par M. Claus sur un métal particulier, le *ruthénium*.

Voici de nouveaux renseignements sur cette découverte intéressante.

Les résidus du minerai de platine russe ou américain, renferment environ 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 de ruthénium. Dans l'osmiure d'iridium on trouve de 3 à 6 pour 100 de ruthénium, 10 de platine, 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de rhodium avec des traces de cuivre, de fer et de palladium.

Pour extraire le ruthénium, M. Claus s'est arrêté à la méthode suivante :

On pulvérise l'osmiure d'iridium dans un mortier en fonte ; la poudre lavée par l'acide hydrochlorique, est mélangée avec du sel marin, puis traitée à une faible chaleur rouge par le chlore gazeux humide. On dissout la masse dans l'eau froide, puis on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque à cette solution brune et opaque ; en la chauffant dans une capsule de porcelaine, il se produit un volumineux précipité brun rouge de sesquioxyde de ruthénium avec de l'oxyde osmique. Ce précipité est traité par l'acide nitrique et chauffé dans une cornue jusqu'à complète transformation de l'osmium en acide osmique volatil. Le résidu de la cornue est alors calciné pendant une heure dans un creuset d'argent avec du nitre et de la potasse caustique, puis on dissout dans l'eau distillée froide ; après un repos de deux heures dans un flacon fermé, la liqueur orange et transparente est séparée par décantation et neutralisée par l'acide nitrique. Il se précipite aussitôt du sesquioxyde de ruthénium d'un noir velouté qui, réduit par l'hydrogène, fournit le ruthénium pur à l'état métallique.

On voit que cette manière de séparer le ruthénium des métaux qui l'accompagnent, se base sur la propriété que possède la solution du sesquichlorure de ruthénium de se décomposer par la chaleur en acide hydrochlorique libre et en sesquioxyde. Le sesquichlorure d'osmium éprouve le même mode de décomposition, et cela explique le mélange des deux oxydes.

L'osmiure d'iridium ne s'attaque que difficilement par le chlore; aussi M. Claus recommande-t-il de réitérer trois ou quatre fois l'opération.

Le ruthénium s'obtient en petits morceaux anguleux à éclat métallique, poreux et assez semblable à l'iridium.

Sa densité est seulement de 8,6 à 16 degrés. Ce corps est très-cassant, infusible dans la flamme du gaz détonant et presque in-

soluble dans les acides. L'eau régale même n'en dissout que des traces.

Parmi les métaux satellites du platine, le ruthénium est après l'osmium celui qui a le plus d'affinité pour l'oxygène.

M. Claus décrit quatre degrés d'oxydation :

1° *Le protoxyde*, RuO, s'obtient en calcinant fortement dans un courant d'acide carbonique, 1 équivalent de chlorure de ruthénium $RuCl^2$, avec du carbonate de soude en excès. La masse épuisée par l'eau, laisse une poudre métallique noir gris insoluble dans les acides et que l'hydrogène réduit à la température ordinaire. Cet oxyde est anhydre et contient 86,60 pour 100 de ruthénium. L'hydrate n'a pu être préparé.

2° *Sesquioxyde anhydre* : Ru^2O^3. — On chauffe vigoureusement au rouge dans un creuset de platine, le métal en poudre; il noircit et absorbe très-promptement 18 pour 100 d'oxygène, puis l'oxydation marche plus lentement, et l'oxyde devient noir bleu après avoir absorbé de 23 à 24 pour 100 d'oxygène. La calcination se soutenant, l'oxyde fixe encore de l'oxygène; cependant il n'est pas possible de l'amener à l'état de peroxyde.

L'hydrate Ru^2O^3+3Aq, s'obtient en précipitant le sesquichlorure par les alcalis. Malgré les lavages réitérés, il retient toujours un peu d'alcali. C'est une poudre brune, qui donne dans les acides une solution orange; chauffé, il entre soudain en ignition et ne peut être complétement réduit par l'hydrogène à la température ordinaire.

Il est insoluble dans les alcalis.

3° *Bioxyde*, RuO^2. Par la calcination du sulfure de ruthénium, RuS^2, on obtient une poudre noir bleu tirant sur le vert, insoluble dans les acides. Cet oxyde est encore plus beau quand il provient de la calcination du sulfate $RuO^2 + 2SO^3$.

L'hydrate n'a pas été analysé, mais M. Claus n'hésite pas à lui donner la formule RuO^2+2Aq. C'est le précipité gélatineux et brun jaune, obtenu en ajoutant du carbonate de soude à la solution concentrée du chlorure double de potassium et de ruthénium. Cet hydrate retient beaucoup d'alcali, donne avec les acides une solution jaune qui devient rose par l'évaporation. Chauffé dans une cuiller de platine, il détone avec violence en se dispersant.

4° *L'acide ruthénique* n'a pu être obtenu isolé. Il existe à l'état de ruthéniate basique de potasse dans la solution du ruthénium calciné avec de la potasse et du salpêtre.

M. Claus n'a pu parvenir à faire cristalliser le ruthéniate de potassse, même en remplaçant le salpêtre par le chlorate de potasse. La solution possède une belle teinte orange ; elle noircit les corps organiques. Les acides en précipitent instantanément un oxyde noir, qui retient avec force quelques centièmes d'alcali ou d'acide, suivant que la liqueur est elle-même alcaline ou acide. Cet oxyde noir est un hydrate de sesquioxyde qui se change en sesquichlorure dans l'acide hydrochlorique.

Chlorures de ruthénium.

En faisant arriver du chlore sec sur le métal faiblement calciné, on remarque d'abord une vapeur jaune qui est probablement un perchlorure volatil ; le métal ne semble pas d'abord changer ni augmenter de poids, mais à la longue il noircit en même temps qu'il se sublime un peu de sesquichlorure. Au bout de deux heures il est transformé en chlorure noir en partie cristallin ; mais pour que la réaction soit complète, il est bon de pulvériser ce premier produit et de le soumettre de nouveau au même traitement. On obtient ainsi constamment le chlorure RuCl. L'eau dissout de cette combinaison une trace de sesquichlorure ; du reste elle est insoluble dans les acides, et très-peu soluble dans la potasse caustique, même en évaporant jusqu'à siccité. L'acide muriatique extrait de cette masse lavée dans l'eau, un peu d'oxyde, et prend la couleur du sesquichlorure.

1° *Chlorure soluble.* — En traitant quelque temps, par l'hydrogène sulfuré, une solution de sesquichlorure de ruthénium, il se précipite un sulfure noir brun et le liquide devient d'un beau bleu de lapis-lazuli.

On élimine l'hydrogène sulfuré par un courant d'air atmosphérique, et il reste une solution de chlorure bleu avec de l'acide hydrochlorique. Ce chlorure bleu ne peut s'obtenir directement sous forme solide, ni même engagé dans une combinaison double ; il se transforme très-facilement en sesquichlorure jaune orange.

2° *Le sesquichlorure* Ru^2Cl^3, que M. Claus avait d'abord considéré comme perchlorure, s'obtient en dissolvant dans l'acide hydrochlorique le sesquioxyde précipité du ruthéniate de potasse.

Ce chlorure est déliquescent, sa saveur est fortement astringente, mais non métallique ; il donne dans l'eau ou dans l'alcool une

solution orange, en laissant une combinaison basique jaune. Nous avons déjà indiqué la propriété que possède la solution étendue du sesquichlorure, de se décomposer par la chaleur en acide hydro chlorique libre et en hydrate de sesquioxyde. Cette décomposition s'effectue aussi, mais incomplétement, au bout de quelques jours, à la température ordinaire.

3° *Le chloride* $RuCl^2$ ne s'obtient pas à l'état isolé, mais il forme un sel double avec le chlorure de potassium.

Combinaisons doubles.

1° *Sesquichlorure de ruthénium et de potassium :* $2KCl + Ru^2Cl^3$. Ce sel, dont nous avons décrit les principales propriétés (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 231), est parfaitement insoluble dans l'alcool à 80 degrés.

Cependant, l'alcool ajouté dans une solution concentrée de ce sel n'en précipite qu'une partie. De plus, lorsque ce sel double est mélangé avec le chlorure d'un autre métal soluble dans l'alcool, puis traité par l'alcool concentré, il s'en dissout d'autant plus qu'on a plus ajouté de ce chlorure soluble. Le sesquichlorure de ruthénium et de potassium cristallisé est aussi presque insoluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque concentré. C'est une propriété qui permet de purifier le sel double de tout mélange de chlorure de potassium.

2° *Le sesquichlorure de ruthénium et d'ammonium* $2(AzH^4Cl) + Ru^2Cl^3$, s'obtient facilement en mélangeant une solution concentrée de sesquichlorure de ruthénium avec du chlorhydrate d'ammoniaque; on évapore après addition d'une petite quantité d'acide nitrique. Ce sel ressemble beaucoup au précédent; il est peu soluble dans l'eau, et ne cristallise que dans une solution très-concentrée.

3° *Chloride de ruthénium et de potassium :* $KCl + RuCl^2$. La transformation du sesquichlorure de ruthénium en perchlorure est extrêmement difficile. M. Claus n'a pu y parvenir ni par l'eau régale ni par l'acide hydrochlorique et le chlorate de potasse. Il ne l'obtint que par hasard, en employant un excès d'acide nitrique pour décomposer le ruthéniate de potasse. La liqueur provenant de la solution nitrique de l'oxyde était brune, et donna d'abord du salpêtre par l'évaporation avec un peu d'acide hydrochlorique; puis elle devint rose et laissa déposer un sel rouge cristallisé qui fut lavé

avec du chlorhydrate d'ammoniaque, et ensuite avec l'alcool. Par un grossissement de trois cents fois, on reconnaît que les cristaux sont des prismes roses, diaphanes, dont les faces se terminent en pointes. Ce sel est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool de 70 degrés, et très-difficilement soluble dans le chlorhydrate d'ammoniaque concentré. La solution est rose tirant sur le violet, et ne peut être distinguée de celle du chloride de rhodium et de sodium; l'hydrogène sulfuré ne l'attaque que fort peu et sépare, au bout de quelque temps seulement, une petite quantité de sulfure jaune brun, sans que le liquide perde sa couleur rose. Une addition d'alcali ne précipite rien; mais, si on l'évapore, il se sépare un hydrate d'oxyde gélatineux, jaune brun, contenant beaucoup d'alcali, et qui, chauffé dans une cuiller de platine, devient soudain incandescent et produit une légère explosion.

M. Claus pense qu'il doit exister des sulfures correspondants aux degrés d'oxydation du ruthénium; mais il n'a pas encore trouvé de méthode certaine pour les préparer; les produits se décomposent très-facilement, et on ne peut accorder aucune valeur aux résultats obtenus.

En traitant pendant plusieurs heures la solution de sesquichlorure Ru^2Cl^3 par l'hydrogène sulfuré, on obtient un sulfure jaune brun RuS^2 qui donne avec l'acide nitrique un sulfate d'oxyde de ruthénium $RuO^2 + 2SO^3$. Ce sulfate produit une solution orange qui, évaporée, laisse une masse amorphe, jaune, absorbant facilement l'humidité. Sa saveur est acide et astringente. Ce sel, pulvérisé, a beaucoup de ressemblance avec l'or mussif; il se dissout facilement dans l'eau, n'est pas d'abord précipité par les alcalis; mais, par l'évaporation, il abandonne l'hydrate d'oxyde gélatineux et jaune brun. Cet hydrate a la plus grande ressemblance avec l'oxyde impur de rhodium; il détone par la chaleur en devenant incandescent. Les autres oxydes du ruthénium n'ont pas été étudiés.

Le travail de M. Claus contient encore quelques recherches sur l'iridium; il en résulterait que, jusqu'à présent, on n'a pas connu l'iridium pur, et qu'on a toujours eu affaire à un mélange de ruthénium et d'iridium.

Le sesquichlorure double d'iridium et de potassium a une légère teinte olive, et donne une poudre blanche. A la température ordinaire, les alcalis n'agissent pas sur la solution de ce sel; mais, si l'on chauffe quelque temps, la solution devient bleu d'indigo et laisse

déposer l'oxyde d'iridium bleu : $IrO^2 + 2Aq$. Avec un excès de chlorure de potassium, le sesquichlorure ne s'altère pas. Ce sel cristallise en petits prismes brillants ayant la forme de l'augite. Ils perdent leur eau et leur transparence par la chaleur en devenant plus pâles. Leur composition se représente par la formule :

$$3KCl + Ir^2Cl^3 + 6Aq.$$

L'iridium pur, calciné deux heures dans un creuset d'argent avec une quantité suffisante de salpêtre, fournit une masse noire verte qui donne avec l'eau une solution indigo intense (iridiate basique de potasse), et une poudre cristalline noire bleue (iridiate acide de potasse). Après le lavage, cette poudre, parfaitement neutre et insipide, dégage beaucoup de chlore quand on l'arrose d'acide hydrochlorique, et s'y dissout totalement. Cette poudre se compose de :

61,79	iridium
14,99	oxygène
11,89	potasse
11,33	eau
100,00.	

Cependant la potasse s'élève parfois jusqu'à 14 pour 100, tandis que l'iridium et l'oxygène sont constamment dans la proportion de 1 équivalent à 3 équivalents.

Le chlorure bleu, obtenu en dissolvant dans l'acide hydrochlorique cet iridiate acide, est très-peu stable ; il devient promptement vert de chrome, et se transforme, par la chaleur, en chlorure d'iridium rouge : $IrCl^2$. M. Claus ne sait pas encore à quoi s'en tenir touchant la composition du chlorure bleu, attendu que, non plus que celui de ruthénium, il n'a pu l'obtenir sous forme solide ni de sel double.

M. Claus ajoute qu'il n'a jamais pu obtenir l'oxyde d'iridium décrit par M. Berzelius, et tout le porte à penser que le sel analysé par M. Berzelius contenait du ruthénium.

Quant au sesquioxyde Ir^2O^3, on ne peut le produire que dans certaines conditions. Ainsi, en traitant par la potasse une dissolution de sesquichlorure d'iridium, il ne se forme pas d'abord de précipité ; mais si l'on chauffe pendant quelque temps, la liqueur devient

bleu d'indigo et laisse déposer l'hydrate d'oxyde $IrO^2 + 2Aq.$, en même temps que l'oxygène de l'air est vivement absorbé.

L'hydrate de sesquioxyde d'iridium est soluble dans la potasse : cette solution, traitée par un acide, fournit un précipité d'un bleu verdâtre qui, en absorbant l'oxygène de l'air, devient d'abord bleu clair, puis se fonce jusqu'à l'indigo et passe à l'état d'oxyde.

Par voie humide, on ne peut donc produire les degrés inférieurs d'oxydation de l'iridium. On obtient le sesquioxyde en mélangeant le sesquichlorure double avec du carbonate de soude et le décomposant dans un courant d'acide carbonique à l'aide d'une chaleur modérée qui ne réduit pas l'oxyde. Après le lavage avec l'eau, le sesquioxyde reste sous forme de poudre noire insoluble dans les acides. Ce sesquioxyde donne un hydrate soluble, blanc verdâtre, qui passe très-facilement à l'état d'hydrate d'oxyde $IrO^2,2HO$.

L'oxyde le plus stable et le plus facile à obtenir est celui correspondant au bichlorure $IrCl^2$. Il se produit toujours quand on soumet à une chaleur soutenue avec les alcalis l'un ou l'autre degré de chloruration de l'iridium. Il se dépose sous forme de précipité indigo volumineux lequel fixe, même après un lavage prolongé à l'eau bouillante, de 3 à 4 pour 100 d'alcali. Sa composition est $IrO^2 + 2Aq.$, et, à l'état anhydre, il contient 14 pour 100 d'oxygène. Chauffé dans un courant d'acide carbonique, il entre en incandescence, devient noir, anhydre, insoluble dans les acides, et perd en même temps de 1 à 1 $\frac{1}{2}$ pour 100 d'oygène. Cet oxyde est presque insoluble dans les acides sulfurique et nitrique étendus; l'acide hydrochlorique le dissout parfaitement, bien que lentement; la solution est d'abord indigo, puis verte; enfin, si on la chauffe, elle devient rouge brun et se change en chlorure d'iridium $IrCl^2$.

L'action des alcalis sur le bichlorure d'iridium est très-remarquable : en mélangeant le chlorure double d'iridium et de potassium $KCl + IrCl^2$ avec une petite quantité de potasse modérément concentrée, il se transforme presque complétement en une poudre cristalline vert clair, qui présente au microscope la forme et la couleur des cristaux du sesquichlorure double. La potasse ne les décompose pas; l'eau les dissout, et, traités par l'acide nitrique, ils se transforment en chlorure. Le mélange d'une solution assez concentrée de chlorure d'iridium et de potasse caustique donne d'abord un précipité cerise en très-petits cristaux : c'est le chlorure double d'iridium et de potassium, qui se dissout bientôt en communiquant à la li-

queur une couleur olive. En ajoutant alors de l'alcool concentré, on sépare un précipité blanc tirant sur le vert, qui paraît être un sesquichlorure double d'iridium et de potassium en poudre fine, très-soluble dans l'eau.

M. Claus explique ces réactions en admettant que la potasse enlève du chlore au sel double, sans le remplacer par de l'oxygène, agissant ici comme sur le chlore libre et formant d'une part du chlorure de potassium, de l'autre du chlorate de potasse.

M. Claus fait remarquer qu'en suivant la méthode proposée par M. Doebereiner pour le traitement du minerai de platine, le lait de chaux versé tout d'abord dans la solution du minerai platinique transforme le chlorure d'iridium en sesquichlorure, donnant ensuite avec le chlorure d'ammonium un sel double très-soluble; tandis que le sel double de platine correspondant est insoluble et se précipite. Les autres alcalis agissent de même, mais la chaux permet en outre de séparer une partie de l'iridium.

L'acide sulfureux, l'hydrogène sulfuré, le ferrocyanure de potassium, l'alcool, etc., réduisent aussi le chloride d'iridium en sesquichlorure; seulement la réduction en reste là et on n'obtient pas de protochlorure, bien que dans certains cas il se sépare du métal.

En traitant l'iridium pulvérulent par le chlore, il se forme un chlorure gris vert qui n'est, suivant M. Claus, qu'un mélange de sesquichlorure et de métal.

Il paraîtrait ainsi qu'on n'a pas encore obtenu le protochlorure d'iridium et ses sels doubles.

M. Claus a pensé qu'en réduisant le bichlorure de platine par l'acide sulfureux, il serait peut-être possible d'obtenir un sesquichlorure platinique Pt^2Cl^3 correspondant à ceux d'iridium et de ruthénium; mais cette combinaison ne paraît pas exister. Du moins, en ajoutant du chlorure de potassium à une solution de bichlorure neutre de platine traitée par l'acide sulfureux jusqu'à non-précipitation par le sel ammoniac, M. Claus a obtenu un sel couleur de chair et gélatineux qui se transforme bientôt en petits cristaux prismatiques oranges. Ce sel, facilement soluble dans l'eau, a la composition du sel double analysé par M. Magnus $KCl+PtCl$.

Calciné fortement avec du salpêtre dans un creuset d'argent, le noir de platine a fourni une masse qui donne avec l'eau une solution jaune contenant un peu d'oxyde de platine et de la potasse. Le résidu brun insoluble, bien lavé et traité par l'acide hydrochlorique se dis-

sout en partie sans le moindre dégagement de chlore, il se forme du bichlorure de platine, du chlorure double de potassium, et il reste du platine métallique. M. Claus n'a donc pu réussir à obtenir ainsi un suroxyde de platine PtO^3.

94. — Décomposition de l'osmiure d'iridium; par M. Fritzsche (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 483).

Pour décomposer l'osmiure d'iridium, M. Fritzsche, propose une nouvelle méthode rapide, qui n'exige pas une température élevée et qui permet de négliger la pulvérisation assez pénible de la substance.

On fond sur la lampe dans un grand creuset de porcelaine, parties égales de potasse caustique et de chlorate de potasse; dans la masse en fusion, on projette environ trois fois autant d'osmiure d'iridium sans division préalable. En chauffant jusqu'au point où le chlorate commence à dégager de l'oxygène, l'action ne tarde pas à se manifester; la masse fondue prend une teinte jaune brun, et pour peu que la température s'élève encore, cette masse entre dans une telle effervescence qu'on est forcé de modérer le feu; de liquide qu'elle était, elle devient de plus en plus épaisse et finit par se solidifier.

L'opération est alors achevée, il ne se dégage aucune trace de vapeur d'acide osmique, à moins que l'on ne continue à chauffer.

Dans un creuset de 1 litre de capacité on peut en opérant avec 100 grammes de potasse caustique, 100 grammes de chlorate de potasse et 600 grammes d'osmiure d'iridium, dissoudre 50 grammes d'osmiure. La masse obtenue traitée par l'eau, donne une liqueur orange contenant de l'osmium et du ruthénium, et de plus un précipité noir bleu, consistant en un excès d'osmiure d'iridium se laissant très-facilement séparer par le lavage.

M. Fritzsche compte publier par la suite ses travaux sur la séparation des trois métaux.

95. — Recherches sur le résidu de platine de l'Oural, insoluble dans l'eau régale; par M. G. Osann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIX, p. 453).

M. Osann publie quelques réactions qui ne conduisent jusqu'à présent à aucun résultat décisif sur l'existence des deux nouveaux métaux qu'il désigne sous les noms de *poline* et de *plurane*. Cependant

M. Osann paraît disposé à croire que le *poline* ne diffère pas du ruthénium.

Quant au *plurane*, il est encore douteux que ce soit un métal distinct : au moins les réactions qu'énumère M. Osann laissent-elles dans le doute. D'ailleurs M. Claus ne mentionne nullement ce nouveau métal ; et pour en parler, nous attendrons les recherches ultérieures que promet M. Osann.

96. — Mémoire sur la précipitation de l'or à l'état métallique; par M. Barral (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 5).

M. Barral s'est proposé de déterminer les conditions dans lesquelles l'or se précipite, de ses dissolutions, à l'état métallique, en couche continue et adhérente, ou bien en couche discontinue et non adhérente sur les différents métaux usuels. Après avoir exposé l'état actuel de la dorure par immersion, et raconté les faits qui ont précédé et acompagné l'adoption de cette nouvelle méthode, l'auteur arrive à ses expériences.

Dans le procédé qu'on rapporte généralement à M. Elkington, on dissout d'abord l'or dans l'eau régale ; on évapore la dissolution de manière à chasser la plus grande partie de l'acide ; on fait chauffer dans une marmite de fonte dorée par des opérations antérieures, une quantité d'eau égale à 200 fois le poids de l'or employé ; on prend une quantité de bicarbonate de potasse égale à 60 fois le poids de l'or ; on en fait dissoudre la moitié dans la marmite de fonte, puis on jette portion par portion l'autre moitié dans une capsule où l'on a versé le chlorure d'or : il se produit une vive effervescence, après laquelle on vide tout le contenu de la capsule dans la marmite. On laisse la liqueur qui est jaune bouillir durant deux heures, en ayant soin de remplacer par de l'eau chaude l'eau perdue par l'évaporation. Pendant cette ébullition, le bicarbonate se change à peu près entièrement en sesquicarbonate, et la liqueur prend une teinte verte. C'est alors que l'on plonge les bijoux dans le bain. La dorure s'applique en quelques secondes et le cuivre entrant en dissolution remplace l'or qui s'est précipité. Avant l'immersion des bijoux et pendant tout le temps que s'effectue la dorure, il se précipite une poudre noire, qui reste en suspension tant que dure l'ébullition, et se rassemble au fond du bain quand on le laisse reposer.

Maintenant que se passe-t-il dans cette précipitation de l'or ? Le

chlorure d'or est-il au minimum ou au maximum de chloruration? Et quelle est la nature du précipité violet formé durant toute l'opération?

M. Elkington admettait que le perchlorure d'or se convertissait en protochlorure et que le cuivre agissait sur celui-ci par pure précipitation métallique ordinaire; c'est aussi l'opinion que M. Dumas a admise dans son Rapport fait à l'Académie des Sciences (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIII, p. 998); il pensait que cette conversion était due à la présence, pour ainsi dire accidentelle des matières organiques. Dans un mémoire étendu sur le protoxyde d'or, M. Figuier a développé une hypothèse différente : considérant que le précipité violacé représentait le protoxyde d'or qui peut se former, il mettait celui-ci en dehors de toute réaction. Reconnaissant au reste qu'on pouvait retirer l'or à l'état de tritoxyde du bain en activité, et se fondant d'ailleurs sur quelques réactions particulières, M. Figuier croyait qu'il existe dans le bain une combinaison d'or suroxydée supérieure au tritoxyde lui-même et il était disposé à lui faire jouer un rôle essentiel dans la dorure par immersion.

M. Barral a repris toute cette question avec un esprit d'analyse très-rigoureux. Il a d'abord constaté dans le bain la présence du tritoxyde d'or sur lequel M. Figuier avait insisté avec raison; mais M. Figuier a été moins heureux en considérant comme du protoxyde d'or le précipité noir violet; M. Barral, qui en a fait l'analyse, représente ainsi le prétendu protoxyde d'or :

Carbonate de chaux.....	CaO	 2,082	trouvé	3,690
	CO^2	 1,608	calculé	
Carbonate de cuivre hydraté.	CuO	 0,267	trouvé	0,367
	CO^2	 0,070	calculé	
	2HO	 0,030	calculé	
Pourpre de Cassius.....	Au	 0,497	trouvé	2,144
	HO	 0,153	trouvé	
	SnO^2	 1,494	trouvé	
Chlorure de potassium.....	Cl	 0,859	trouvé	1,816
	K	 0,957	calculé	
			Total..	8,017
			Poids avant l'analyse..	8,029

Abordant ensuite l'état de l'or dans la dissolution, M. Barral

montre qu'il se dissout une quantité de cuivre équivalente à la quantité d'or précipité; pour Au^2 déposé à la surface de l'objet, la liqueur ne dissout que Cu^2. Si le tritoxyde d'or ou toute autre combinaison aurique suroxydée entrait en action, la quantité de cuivre serait bien autrement forte. Quant à la conversion du trichlorure d'or en protochlorure, elle s'effectue sous l'influence prolongée du bicarbonate de potasse, lequel forme du chlorate de potasse, avec le chlore qui fait la différence du perchlorure au protochlorure.

Le reste du travail de M. Barral est consacré à l'examen d'un fait très-important, qui découle en quelque sorte de ceux qui précèdent.

Après avoir découvert la relation qui existe entre l'or précipité et le cuivre dissous, M. Barral a reconnu qu'on pouvait continuer la précipitation de l'or d'une manière à peu près indéfinie, pourvu qu'on fournît à la dissolution une quantité proportionnelle de cuivre. Sur une surface de cuivre bien décapée il ne se dépose qu'une couche d'or très-mince, mais si la surface de cuivre est mal décapée le dépôt n'a pour ainsi dire pas de limites. Dès lors, qu'on plonge en même temps dans un bain d'or du cuivre bien décapé et du cuivre mal décapé, reliés par un fil de cuivre, et l'or se déposera incessamment sur les deux surfaces : qu'on remplace le cuivre décapé par tout autre métal, l'argent, le platine, le fer, l'or lui-même, et ces métaux se couvriront régulièrement d'une couche d'or métallique.

Ces faits simples et lucides expliquent plusieurs pratiques industrielles que M. Barral parcourt dans son mémoire. Il termine par un tableau que nous reproduisons et dans lequel il a inscrit l'action des métaux isolés, ou réunis deux à deux sur un bain d'or composé d'après le procédé de M. Elkington.

Résultats.

Métaux plongés isolément.	
Platine.....	Pas de dorure.
Argent.....	Dorure très-faible au bout d'un temps très-long.
Fer.....	Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Étain.....	Dorure faible, mais plus rapide; pourpre de Cassius.
Cuivre.....	Dorure rapide, d'autant plus faible que la surface est mieux décapée.
Zinc.....	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.
Plomb.....	Pas de dorure, mais un précipité noir abondant à la surface.

Métaux plongés deux à deux.		*Résultats.*
Platine..... Argent.....	...	Dorure très-faible et très-lente du platine.
Platine..... Fer.....	...	Dorure faible et lente des deux métaux.
Platine..... Étain.....	...	Dorure faible et lente des deux métaux.
Platine..... Cuivre.....	...	Dorure assez rapide des deux métaux.
Platine..... Zinc.....	...	Dorure extrêmement rapide et très-forte du platine. Dépôt noir abondant sur le zinc.
Platine..... Plomb.....	...	Même résultat plus prononcé encore.
Argent..... Fer.....	...	Dorure extrêmement faible au bout d'un temps très-long.
Argent..... Étain.....	...	Dorure extrêmement faible.
Argent..... Cuivre.....	..	Dorure très-rapide du cuivre. Bonne dorure, mais un peu lente de l'argent.
Argent..... Zinc.....	...	Dorure très-rapide, très-forte de l'argent. Dépôt noir sur le zinc.
Argent..... Plomb.....	...	Même résultat plus prononcé encore.
Fer..... Étain.....	...	Les deux métaux se dorent facilement; la dorure tient sur le fer, n'est pas adhérente sur l'étain.
Fer..... Cuivre.....	...	Dorure du fer assez forte et assez rapide. Le cuivre se dore à sa manière habituelle.
Fer..... Zinc.....	...	Pas de dorure sur le fer. Dépôt noir sur le zinc.
Fer..... Plomb.....	...	La dorure du fer est instantanée, très-forte et très-belle, lors même que la pièce n'est pas bien décapée; le plomb se recouvre d'un dépôt noir.
Étain..... Cuivre.....	...	Dorure faible de l'étain. Dorure habituelle du cuivre.
Étain..... Zinc.....	...	Dépôt de pourpre de Cassius sur les deux métaux.
Étain..... Plomb.....	...	Même résultat.

Résultats.

Métaux plongés deux à deux.		
Cuivre..... Zinc.....	...	Dorure en couche d'épaisseur illimitée sur le cuivre.
Cuivre..... Plomb.....	...	Même résultat.
Cuivre bien décapé..... Cuivre mal décapé.....	...	Dorure en couches d'épaisseur illimitée sur le cuivre bien décapé. Dépôt d'or non continu sur le cuivre mal décapé.
Zinc ..... Plomb.....	...	Dorure extrêmement faible et non adhérente du plomb; poudre noire sur les deux métaux.

97. — Note sur le pourpre de Cassius ; par M. Barral (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 19).

Dans son mémoire sur la précipitation de l'or à l'état métallique, M. Barral a inséré une note sur le pourpre de Cassius. Il en a fait l'analyse, et ses résultats coïncident parfaitement avec les remarques faites par M. Berzelius dans son *Compte rendu pour* 1844. Il adopte, comme M. Berzelius, la formule

$$SnO^2, Au^2O + SnO^2, SnO, 4HO.$$

98. — Examen chimique des dorures noircies par la foudre ; par M. Bonjean (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 153).

La dorure d'un cadre de tableau et de plusieurs chandeliers ayant été noircie à la suite d'un coup de foudre, M. Bonjean enleva en les grattant les surfaces de ces objets, fit dissoudre la poudre ainsi obtenue dans de l'eau régale, et obtint une dissolution jaune qui troubla le nitrate de baryte. Ce précipité consistait en sulfate de baryte.

M. Bonjean en conclut que le soufre, dans un état indéterminé, peut accompagner la foudre. Il rappelle que, depuis plusieurs années, il a reconnu que les vapeurs d'eaux sulfureuses pouvaient ternir l'or et le recouvrir d'une couche de sulfure.

99. — Sur deux nouvelle séries salines formées par le protoxyde d'or ; par M. C. Himly (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 95).

L'auteur annonce l'existence de deux nouvelles séries salines for-

mées par le protoxyde d'or, et sur lesquelles il se propose de donner ultérieurement des détails.

La seule formule qu'il cite comme type de l'une de ces séries ne diffère que par 1 seul équivalent d'eau de celle qui a été donnée par MM. Fordos et Gélis pour un sel semblable.

Le sel de MM. Fordos et Gélis a pour composition :

$$S^2O^2, Au^2O + 3(S^2O^2, NaO) + 4HO.$$

Celui de M. Himly contient 1 équivalent d'eau de plus, et il est peu probable que ce soient deux sels distincts. Du reste, de part et d'autre tout se réduit à une annonce de mémoire; mais la priorité revient incontestablement à MM. Fordos et Gélis.

100. — Formation d'acide nitrique dans les combustions eudiométriques de gaz contenant de l'azote; par M. H. Kolbe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 208).

Dans l'analyse eudiométrique d'un mélange de gaz consistant en 90 parties de gaz de mine et 10 parties d'azote, M. Kolbe a plusieurs fois remarqué qu'après la combustion, il disparaissait plus d'oxygène que n'en indiquait le calcul. Chaque fois, l'inflammation était accompagnée d'un dégagement de chaleur si fort que le mercure se volatilisait et se fixait en mince couche grise et transparente à la paroi libre de l'intérieur de l'eudiomètre. La boule de potasse, introduite dans l'appareil pour absorber l'acide carbonique formé, ayant desséché le volume restant du gaz, il se trouva que la couche de mercure était en outre semée d'innombrables petits cristaux blancs dont les réactions avec l'eau, l'acide hydrochlorique et la potasse caustique, prouvèrent suffisamment qu'ils contenaient comme base de l'oxydule de mercure.

Si ces cristaux, ainsi que les essais de Cavendish le rendent plus que probable, consistent en nitrate d'oxydule de mercure, leur formation est une explication simple et satisfaisante du déficit dans le volume du gaz.

Afin de se convaincre si ce déficit dépendait de la seule présence de l'azote, M. Kolbe mélangea sur le mercure un volume mesuré de gaz hydrogène pur avec un excès d'oxygène et nota le déficit de volume après la combustion.

PREMIER ESSAI.

	Volume observé.	Tempér. C.	Baromèt. m. m.	Hauteur du merc. au-dessus de la cuve.	Vol. corr. réd. à 1 m. de press. et à 0°.
Gaz hydrogène	78,8	11,2	764,7	366,0	29,4
Après addition d'oxygène	137,6	11,0	764,7	305,2	59,5
Après combustion	45,6	11,0	764,7	400,3	15,5

DEUXIÈME ESSAI.

Hydrogène	145,5	12,0	764,7	297,9	63,6
Après addition d'oxygène	281,4	11,5	764,7	162,1	159,9
Après combustion	146,5	11,3	764,7	296,5	64,4

Si, par le volume disparu à la suite de la combustion, on calcule la quantité d'hydrogène brûlé, on obtient exactement le chiffre du volume employé :

	I.	II.
Gaz hydrogène employé	29,4	63,6
Id. calculé	29,4	63,6.

Cette concordance montre évidemment que, dans l'inflammation d'un gaz détonant avec excès d'oxygène, le mercure ne s'oxyde pas. Il se sublima une assez abondante quantité de mercure, mais après la dessiccation du gaz restant on ne voyait plus un seul des cristaux mentionnés ci-dessus.

Modifiant alors ces essais en ajoutant au mélange une petite quantité d'air atmosphérique (dont l'oxygène est évalué à 20,8 pour 100) M. Kolbe obtient des résultats bien différents.

TROISIÈME ESSAI.

Air atmosphérique	76,8	8,8	767,9	367,2	29,2
Après addition d'hydrogène	246,0	8,8	768,2	197,0	134,1
Id. d'oxygène	402,9	9,5	768,3	45,8	277,8
Après combustion	225,1	9,6	768,4	218,2	117,6

QUATRIÈME ESSAI.

Air atmosphérique	79,2	8,4	773,0	364,2	30,7
Après addition d'hydrogène	250,4	8,5	773,7	192,4	139,1
Id. d'oxygène	391,7	8,5	773,7	55,8	269,4
Après combustion	200,3	8,6	773,4	241,9	101,5

	III.	IV.
Gaz hydrogène employé	104,9	108,4
Id. calculé	106,8	111,9.

De cette comparaison il résulte qu'il est impossible de déterminer quantitativement les gaz combustibles qui contiennent de l'azote, en se servant du procédé ordinaire de combustion par l'oxygène; l'oxydation simultanée de l'azote occasionne une erreur par suite de laquelle on trouve de 2 à 3 pour 100 d'hydrogène de plus qu'il n'y en a réellement de brûlé, erreur qui, dans des circonstances moins favorables pourrait être encore beaucoup plus forte.

Une des conditions qui paraissent indispensables à la production de l'acide nitrique est la haute température du gaz; l'abaissement jusqu'à un certain degré suffit pour empêcher totalement l'oxydation de l'azote. On observe ces différences en mélangeant les gaz avant l'inflammation avec un, deux ou trois volumes d'air atmosphérique, ce qui ne nuit en rien à l'exactitude de l'analyse. L'analyse suivante où le gaz est mélangé de deux volumes d'air, peut entre autres servir de preuve à cette assertion.

	Volume observé.	Tempér. C.	Baromèt. m. m.	Hauteur du merc. au-dessus de la cuve.	Vol. corr. réd. à 1 m. de press. et à 0°.
Air atmosphérique	212,3	14,2	756,9	244,8	100,9
Après addition d'hydrogène	282,7	15,1	757,4	175,3	152,5
Id. d'oxygène	321,6	15,4	758,3	137,3	185,1
Après combustion	221,7	14,7	758,5	234,0	107,7

Gaz hydrogène employé.. 51,6 calculé 51,6.

La série suivante d'essais faits par M. Bunsen montre clairement que la production d'acide nitrique décroît en raison de l'addition d'air atmosphérique.

Il a fait brûler dans un volume constant d'air un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène en proportion décroissante :

Air.	Gaz.	Résidu.
100	259,70	86,15
«	226,86	88,56
«	84,98	99,19
«	63,21	99,97
«	48,98	99,99
»	40,00	100,10
«	36,39	100,36
«	21,20	100,79
«	11	ne brûle plus.

Il s'ensuit que la combustion des gaz contenant de l'azote, ne doit pas être entreprise trop loin de la limite où le mélange gazeux n'est plus inflammable.

Dans les gaz de composition tout à fait indéterminée, cette limite peut être facilement reconnue par un essai préalable : le gaz délivré d'acide carbonique est mélangé avec son double volume d'oxygène (qui serait précisément la quantité suffisante s'il s'agissait d'analyser un gaz de mine pur) ; on introduit par petites portions ce mélange dans l'eudiomètre qui contient un volume connu d'air atmosphérique ; on en ajoute ainsi jusqu'à ce que l'étincelle provoque l'inflammation. Si, par exemple, on trouve que cinquante volumes du mélange peuvent s'enflammer avec cent volumes d'air, on pourra, conformément aux essais de M. Bunsen, tripler le volume du mélange sans qu'il se forme d'acide nitrique.

101. — Nouveau procédé eudiométrique ; par M. Th. Graham (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXVIII, p. 566).

Pour absorber l'oxygène des mélanges gazeux, M. Graham propose d'employer la solution ammoniacale de sulfite basique d'oxydule de cuivre et d'ammoniaque. Ce sel se précipite à l'état de poudre granuleuse quand on dirige un courant d'acide sulfureux dans une solution froide de sulfate ammoniacal de cuivre. Dissous dans l'ammoniaque, il absorbe rapidement l'oxygène et son emploi donne des résultats analytiques satisfaisants.

102. — Recherches sur la composition que présente l'air recueilli à différentes hauteurs dans une salle close, après la respiration de plusieurs personnes ; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 477).

Ce travail a été exécuté sur de l'air recueilli dans un petit amphithéâtre de 280 mètres cubes de capacité, où le renouvellement de l'air n'a pu s'opérer durant une leçon d'une heure et demie ; cinquante-cinq personnes étaient présentes, et à la suite d'expériences décrites, M. Lassaigne évalue le volume du corps de chaque personne, en moyenne, à 0^{mc}, 6424.

Une portion de l'air a été prise au niveau du sol, une autre portion à la hauteur du plafond élevé de 3^{m},80.

L'analyse de ces deux échantillons d'air a été exécutée sur la cuve à mercure, en absorbant d'abord l'acide carbonique par une solution concentrée de potasse à l'alcool, et ensuite l'oxygène par le phosphore.

Air recueilli au plafond.....	Oxygène.....	19,80
	Azote.....	79,58
	Acide carbonique...	0,62
		100,00

Air recueilli au niveau du sol....	Oxygène.....	20,10
	Azote.....	79,35
	Acide carbonique....	0,55
		100,00

M. Lassaigne, partant de ces proportions d'acide carbonique, d'où il a déduit la proportion ordinaire d'acide carbonique contenue dans l'atmosphère, évalue à 17 litres, 76 la quantité d'acide carbonique exhalée par chaque individu : ce qui représente 8gr,96 de carbone brûlé par heure.

L'auteur a tiré, en outre, de ses deux analyses les conclusions suivantes :

1° Que dans les endroits où l'air est confiné et a servi pendant un certain temps à la respiration sans être renouvelé, la proportion d'acide carbonique exhalé *ne se trouve pas exclusivement dans les régions inférieures*, ainsi que l'ont admis certains auteurs;

2° Que conformément aux lois de la physique et ainsi que l'expérience le sanctionne, l'acide carbonique se trouve à peu près répandu dans toute la masse de l'air qui a servi à la respiration d'un certain nombre de personnes;

3° Les légères différences remarquées à cet égard tendraient plutôt à faire admettre que la proportion d'acide carbonique est un peu plus élevée dans les régions supérieures d'un air limité, ainsi que le résultat des expériences l'établit, si ces différences ne rentraient pas dans les erreurs possibles sur la détermination des volumes des éléments gazeux de l'air atmosphérique;

4° Les notions que fournissent les expériences relatées dans cette note démontrent combien sont erronées certaines théories établies sur les moyens de ventilation mis en pratique; elles indiquent qu'il importe de renouveler toute la masse d'air dans les lieux où il existe de grandes réunions d'hommes, afin de chasser la portion d'*air vicié* produite par l'acte de la respiration;

5° Les grands appareils de ventilation et de chauffage exécutés au-

jourd'hui dans plusieurs monuments publics de la capitale agissent donc en déterminant plus ou moins promptement le renouvellement de toute la masse d'air renfermée dans leur capacité, et non en extrayant la portion d'*air altéré* qu'on supposait se rassembler dans les régions inférieures froides;

6° Le malaise qu'on éprouve en respirant l'air qui occupe les régions supérieures des salles de spectacle ou de réunion, mal ventilées, est dû surtout à la grande raréfaction de l'air par la chaleur. Cette cause rend plus rapides et plus amples les mouvements respiratoires, et fait naître un ordre de phénomènes physiologiques différents de ceux de l'état normal.

103. — Description d'un eudiomètre servant à déterminer l'air exhalé par les plantes; par M. J. Goldmann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 293).

Pour analyser l'air exhalé par les plantes, M. Goldmann se sert d'un eudiomètre qui ressemble beaucoup à celui de Volta. L'instrument de M. Goldmann est cependant pourvu d'un robinet particulier qui permet de faire communiquer séparément les différentes parties de son appareil avec l'air atmosphérique. Un avantage de cette disposition, c'est de pouvoir agiter le gaz avec de l'eau de chaux et les différents réactifs. Mais toutes les manœuvres s'exécutent toujours sous l'eau, et on ne peut espérer qu'une médiocre exactitude d'une pareille méthode.

104. — Analyse du gaz des mines de charbon de Newcastle; par M. Th. Graham (*Philosophical Magazine*, vol. XXVIII, p. 437).

La combustion de ces gaz par le procédé eudiométrique ordinairement employé démontre qu'ils contiennent presque exclusivement de l'hydrogène protocarboné sans mélange d'autres gaz combustibles, et sans acide carbonique.

Le gaz de la mine de Gateshead, d'une densité de 0,5802, renferme :

Hydrogène protocarboné..	94,2
Azote.....	4,5
Oxygène.....	1,3
	100,0

Gaz de la mine de Killingworth. Densité 0,6306 :

Hydrogène protocarboné..	82,5
Azote.....	16,5
Oxygène.....	1,0
	100,0

Densité calculée de ce mélange 0,6308.

M. Graham signale dans cette note une propriété intéressante de l'hydrogène protocarboné. Ce gaz, mélangé d'oxygène ou d'air atmosphérique, résiste complétement à l'action oxydante du noir de platine, tandis que les plus petites proportions d'oxyde de carbone ou d'hydrogène ajoutées au mélange, produisent rapidement de l'acide carbonique ou de l'eau.

105. — Méthode pour déterminer l'acide carbonique des combinaisons salines; par M. C. Brunner (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 272).

M. Brunner insiste sur l'avantage de déterminer par une méthode directe l'acide carbonique contenu dans les combinaisons salines qui se laissent décomposer par les acides. Il décrit un appareil à l'aide duquel l'acide carbonique, dégagé par l'acide sulfurique, est recueilli et pesé dans un tube contenant de la chaux récemment calcinée et rendue un peu humide.

A l'entrée et à la sortie du tube condensateur, l'acide carbonique est desséché sur de la ponce sulfurique. Enfin, un courant d'air, dépouillé d'acide carbonique, est dirigé à travers le flacon où s'opère la décomposition, de manière à opérer le déplacement du gaz.

106. — Solubilité de quelques précipités servant dans les analyses quantitatives; par M. R. Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 117).

I. — *Solubilité du chlorure double de platine et de potassium dans l'alcool.*

A. Le chlorure, fraîchement précipité et tout à fait exempt d'acide hydrochlorique, fut laissé pendant six jours en digestion, avec de l'alcool de 97,5 pour 100, dans un flacon bouché et à une température de 15 à 20 degrés. Le liquide, complétement incolore, fut évaporé à 100 degrés dans une capsule de platine. 1 partie de chlorure fut dissoute dans 12083 d'alcool.

B. Le même essai, avec de l'alcool de 76 pour 100, a exigé 3775 d'alcool.

C. Avec de l'alcool de 55 pour 100 : 1053 d'alcool.

La digestion à froid, avec un peu d'acide hydrochlorique dans l'alcool de 76 pour 100, a pris 1835 parties d'alcool.

II. — *Chlorure double de platine et d'ammonium dans l'alcool.*

A. 1 partie réclame 26535 d'alcool de 97,5 pour 100.

B. 1 partie, 1406 d'alcool de 76 pour 100.

C. 1 partie, 665 d'alcool de 55 pour 100.

Avec un peu d'acide hydrochlorique (comme ci-dessus), 1 partie réclame 672 d'alcool de 76 pour 100.

III. — *Carbonate de baryte dans l'eau.*

A. Eau froide, de 16 à 20 degrés; digestion de cinq jours, fréquemment agitée, 1 : 14137.

B. Eau chaude; dix minutes d'ébullition dans l'eau distillée, 1 : 15421.

C. Eau contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque en excès; douze heures de digestion par une chaleur modérée, 1 : 141000.

IV. — *Fluosilicate de baryte dans l'eau.*

1° Dans l'eau pure.

A. Froide ; digestion de quatre jours, fréquemment agitée. L'acide sulfurique troubla instantanément; le sulfate de chaux, au bout d'une ou deux secondes; 1 : 3802.

B. Bouillante; même réaction, 1 : 3392.

2° Dans l'eau acidulée par l'acide hydrochlorique.

A. Digestion de trois semaines; l'acide sulfurique donna un assez fort précipité, 1 : 733.

B. Ébullition, et refroidissement à 12 degrés, 1 : 640.

La solution, dans l'acide hydrochlorique, ne s'opère pas sans décomposition; du moins, le résidu même, après calcination, contenait une assez forte proportion de chlorure de barium.

V. — *Sulfate de strontiane dans l'eau.*

1° Dans l'eau pure.

A. De 14 degrés; digestion de quatre jours, 1 : 6895.

B. De 100 degrés; ébullition de plusieurs heures, 1 : 9638.

2° Dans l'eau chargée d'acides hydrochlorique et sulfurique.

A. Digestion de trois jours, 1:11016.

B. *id.* de quatre jours, 1:11780.

C. *id.* de quinze jours, 1:12791.

VI. — *Carbonate de strontiane dans l'eau.*

1° Dans l'eau pure; digestion de quelques jours, 1:18045.

2° Dans l'eau contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque; digestion de quatre semaines, 1:56545.

VII. — *Carbonate de chaux dans l'eau.*

A. Dans l'eau froide; digestion de quatre semaines, 1:10601.

B. Dans l'eau bouillante, 1:8834.

C. Dans l'eau contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque; digestion de vingt-quatre heures, 1:65246.

VIII. — *Magnésie très-pure dans l'eau.*

Le carbonate basique de magnésie, obtenu entièrement pur, fut calciné dans un vase de platine jusqu'à ce que le poids devînt constant, puis, laissé vingt-quatre heures en digestion, et fréquemment agité dans une eau distillée qui, évaporée, ne laissa aucune trace de résidu solide, et était aussi parfaitement pure de chlore.

A. Digestion de vingt-quatre heures, 1:56546.

B. Quarante-huit heures de plus de digestion de la même quantité de sel, 1:53012.

Cette solution froide réagit faiblement, mais distinctement. Les carbonates alcalins ne la troublent ni à froid ni à chaud; non plus que le phosphate de soude; mais, à l'aide d'une addition d'ammoniaque, la précipitation s'opère en peu de temps.

Dans l'eau bouillante, comme ci-dessus dans B, 1:53012.

IX. — *Carbonate de plomb.*

1° Dans l'eau pure. Digestion de huit jours à la température ordinaire, 1:50551.

La solution, mélangée avec une eau contenant de l'hydrogène sulfuré, resta incolore.

2° Dans une eau contenant un peu d'ammoniaque, de l'acétate et

du carbonate d'ammoniaque, on laissa plusieurs jours en digestion à une chaleur modérée, 1:23450.

L'hydrogène sulfuré, dissous dans l'eau, opéra une coloration sensible. A la longue, il se déposa des traces de sulfure de plomb.

3° Dans une eau contenant beaucoup de nitrate d'ammoniaque et en outre du carbonate d'ammoniaque, et de l'ammoniaque caustique, après huit jours de digestion à une douce chaleur, l'hydrogène sulfuré réagit faiblement.

X. — *Oxalate de plomb.*

Se comporte comme le carbonate.

XI. — *Sulfate de plomb.*

1° Dans l'eau pure; après cinq jours de digestion, de 10 à 15 degrés, 1:22816. Réaction distincte par l'hydrogène sulfuré.

2° Dans l'eau chargée d'acide sulfurique, plusieurs jours de digestion par une douce chaleur, 1:36504. Très-légère réaction par l'hydrogène sulfuré. L'auteur ajoute que cette réaction ne se montra, pour ainsi dire, pas du tout quand l'eau contenait en outre des sels ammoniacaux.

XII. — *Carbonate basique de zinc dans l'eau.*

Digestion de plusieurs semaines à chaud. La solution ne se trouble pas par l'hydrosulfate d'ammoniaque, même par un long repos, 1:44642.

XIII. — *Chlorure de barium dans l'alcool absolu.*

A. Digestion de quinze jours dans un alcool de 99,3 pour 100, à 14 degrés 1:8108.

B. Même solution, bouillie quelque temps et ramenée de même à 14 degrés 1:6885.

C. La même, bouillie quinze minutes, 1:4857.

XIV. — *Chlorure de strontium dans le même alcool.*

A.	Comme ci-dessus,	1:1164
B.	*id.*	1:1116
C.	*id.*	1:262.

107. — Note sur la séparation de l'acide phosphorique ; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 301).

On sait qu'il est très-difficile de séparer l'acide phosphorique de la magnésie et des oxydes de cobalt ou de nickel; il paraît que l'on y parvient très-bien en ajoutant aux solutions acides qui contiennent l'acide phosphorique combiné à l'une ou à l'autre de ces bases, d'abord du perchlorure de fer, puis du carbonate de chaux ou de baryte. Le perchlorure de fer que l'on emploie en quantité connue entraîne tout l'acide phosphorique et le sépare exactement de la magnésie, du cobalt ou du nickel qui demeurent dissous.

Ce qui vient d'être dit s'applique également à l'acide arsénique.

108. — Séparation de l'acide borique d'avec les acides phosphorique et fluorique ; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 305).

Lorsque l'acide borique est mélangé à l'acide phosphorique et qu'on ajoute à leur solution du perchlorure de fer, les carbonates de baryte et de chaux précipitent exactement l'acide phosphorique et laissent tout l'acide borique en dissolution.

L'acide borique peut se séparer de la même façon de l'acide hydrofluorique; ainsi, en dissolvant du spath fluor dans l'acide hydrochlorique, on obtient une précipitation complète de l'acide fluorhydrique par l'addition du carbonate de chaux, l'acide borique que l'on a pu mélanger à la liqueur n'est pas plus entraîné qu'en présence de l'acide phosphorique.

En suivant ces réactions, M. Kobell a reconnu que l'acide fluorhydrique n'attaque pas les lames de mica à un et à deux axes. Des plaques polies de grenat et de pyrope n'ont pas été attaquées davantage; la serpentine, au contraire, a été visiblement corrodée ainsi que l'ortoclas et le labrador. Sur certaines plaques de calcédoine l'acide fluorhydrique a fait apercevoir des dessins que l'on n'y avait pas remarqués d'abord; les raies transversales du quartz cristallisé sont devenues toujours apparentes, tandis que les points de silice amorphe ont été profondément creusés.

Dans tous ses états amorphes la silice a été facilement attaquée, et M. Kobell pense que cette réaction permet de prononcer sur les cas où l'on doute de l'état amorphe ou cristallin de la silice.

109. — Mémoire sur le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages, à l'aide d'une nouvelle méthode; par M. Levol (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 493).

Pour la détermination pondérale de l'arsenic, on peut avoir recours aux procédés connus, excepté dans deux circonstances, celles où la substance, soumise à l'analyse, renferme soit de l'étain, soit de l'antimoine; M. Levol s'est trouvé en présence de cette difficulté, en analysant des bronzes arsenifères, *dont le traitement par l'acide nitrique produisait une liqueur entièrement exempte d'arsenic, plus un hydrate de bioxyde d'étain arsenifère*, et cette observation qu'il fit relativement à l'étain, il y a déjà plusieurs années, a été le point de départ du travail compris dans ce mémoire.

M. Levol examine d'abord ce qui est relatif à l'étain.

Lorsqu'on traite par l'acide nitrique bouillant un étain arsenifère, on obtient, d'une part, une liqueur *sans arsenic* ni étain, de l'autre, un hydrate blanc, insoluble, très-volumineux, contenant avec l'étain *tout l'arsenic* qu'il renfermait, si le poids du métalloïde n'excédait pas toutefois, relativement à celui du métal, le rapport de 1 à 20 (1). D'après quelques pesées comparatives de l'hydrate d'étain pur et de l'hydrate arsenifère, séchés à la même température, ce dernier paraît renfermer l'arsenic à l'état d'acide arsénique : il présente après sa dessiccation une certaine dureté et une diaphanéité qui donne à ses fragments l'aspect du verre grossièrement pulvérisé.

M. Levol avait dès lors un moyen de récolter l'arsenic dans un liquide même très-chargé d'acide nitrique libre, à l'aide de l'étain oxydé, agissant, pour ainsi dire, à l'instar du mercure, sur les autres métaux dans l'amalgamation. Il ne s'agissait plus que de retirer l'arsenic de cette combinaison stannique et de le doser. C'est un résultat que M. Levol a obtenu, après un grand nombre de tentatives infructueuses. Il s'est arrêté à la réduction de l'arséniate d'étain dans un courant d'hydrogène. Pour cela, il disposa la combinaison dans une petite nacelle de verre obtenue en fendant longitudinalement un tube cylindrique en deux parties égales, et relevant à la lampe les deux extrémités au niveau des bords; ayant donc placé dans ce petit vase un poids connu de son arséniate, M. Levol l'in-

(1) La limite, déterminée par des tâtonnements, paraît pouvoir être fixée à $\frac{1}{15}$; mais l'auteur adopte $\frac{1}{20}$ pour plus de sécurité dans les applications dont il sera parlé plus loin. En admettant ce rapport, il ne lui est jamais arrivé de retrouver trace d'arsenic dans les liqueurs filtrées.

troduisit dans un tube de verre vert traversé par un courant d'hydrogène lavé au nitrate d'argent, et il entoura le tube de charbons ardents, de manière à le porter au rouge sombre. Il obtint de cette manière l'étain en globules très-brillants et l'arsenic, dans l'intérieur du tube, sous forme d'un anneau déjà très-sensible, alors que l'arséniate soumis à l'expérience en renfermait même moins de 5 milligrammes; mais quelque précaution qu'il eût prise, soit en divisant la matière, soit en prolongeant l'action du feu, il resta toujours avec l'étain, une partie d'arsenic qui n'était point négligeable (1). Cette circonstance est fâcheuse, non que l'analyse en soit rendue inexacte, mais parce qu'elle s'en trouve un peu compliquée; on n'a alors, en effet, rien de mieux à faire, que de récolter l'arsenic en trois parties, ainsi qu'il suit :

1° La partie sublimée dans l'intérieur du tube;

2° Celle contenue dans l'hydrogène arsenié que l'on produit en traitant l'étain arsenifère restant dans la nacelle, par l'acide chlorhydrique;

3° Enfin, la très-petite quantité que recèle l'hydrure d'arsenic qui reste en suspension dans le chlorure d'étain après ce même traitement.

On fait passer l'hydrogène arsenié, préalablement lavé à la potasse caustique, dans du nitrate d'argent neutre où il se décompose complétement, comme l'a démontré M. Lassaigne; on dissout, au moyen d'acide nitrique, l'arsenic sublimé dans le tube de verre; enfin, après avoir mis sur un filtre l'hydrure arsenical et l'avoir bien lavé pour éliminer le chlorure d'étain, on décompose sur le filtre même cet hydrure au moyen de quelques gouttes d'acide nitrique, on ajoute un léger excès de chlorure alcalin au nitrate d'argent dans lequel a passé l'hydrogène arsenié; on filtre et l'on réunit la liqueur filtrée aux deux autres pour les précipiter ensemble par l'hydrogène sulfuré; le sulfure d'arsenic que l'on obtient correspond à l'acide arsénieux et de son poids on conclut l'arsenic.

(1) M. Levol s'assura de son existence par le procédé de MM. Bayen et Charlard, c'est-à-dire, en traitant à chaud l'étain par l'acide chlorhydrique. Quelque rapide qu'eût été le courant d'hydrogène, il a toujours observé qu'en se refroidissant, les globules d'étain perdaient de leur éclat; ce qu'il attribue à la condensation à leur surface d'une portion de vapeur arsenicale faisant partie de l'atmosphère du tube : or, comme dans cette circonstance l'arsenic ne se combine point avec l'hydrogène, et de plus, comme l'arséniure d'étain est indécomposable par la chaleur, un feu plus prolongé resterait très-vraisemblablement sans efficacité.

Quant à la forme sous laquelle il convient d'employer l'étain, il y aurait inconvénient à prendre l'étain métallique ou oxydé d'avance. On dissout l'étain en lames minces, dans l'acide nitrique froid et peu concentré; une pareille dissolution agit aisément sur toutes les molécules arsenicales, qu'elle enveloppe; et lorsque, par suite d'une élévation de température, le protoxyde d'étain, qui en fait partie, vient à être porté au maximum, le milieu se trouve alors parfaitement dépouillé d'arsenic, quelques minutes d'ébullition suffisent pour cela; et, ce qui est important à noter, le bioxyde d'étain, produit de cette manière, n'a pas, comme lorsqu'on le forme directement, l'inconvénient très-grave d'occasionner ces soubresauts qui paraissent dépendre de la grande densité qu'il acquiert.

Voici maintenant les indications que M. Levol fournit sur le dosage de l'arsenic dans le cuivre, dans l'étain et dans le bronze.

Dosage de l'arsenic dans le cuivre. — On dissout le cuivre dans l'acide nitrique, on y ajoute une quantité de nitrate de protoxyde d'étain proportionnée à la quantité d'arsenic que l'on soupçonne, et l'on fait bouillir pendant quelques minutes. L'arséniate se précipite, on le filtre et on le sèche avant de le réduire.

Dosage de l'arsenic dans l'étain. — Si un étain arsenifère se trouvait exempt de métaux étrangers, il est clair que le traitement par l'acide nitrique deviendrait superflu, car il suffirait, pour doser l'arsenic dans un étain de cette nature, de le traiter par l'acide chlorhydrique, comme on l'a dit plus haut, c'est-à-dire en extrayant l'arsenic du gaz et de l'hydrure; mais il n'en est point ainsi d'ordinaire: indépendamment de l'arsenic, l'étain renferme le plus souvent du plomb, du cuivre, etc., en quantités fort variables et qu'il importe d'apprécier; le cuivre, d'ailleurs, ayant la propriété de résister à l'acide chlorhydrique, il en résulterait un véritable embarras dans l'extraction de l'arsenic appartenant à l'hydrure avec lequel il resterait confondu. Il convient donc de commencer par séparer ces métaux au moyen de l'acide nitrique; cela posé, voici comment l'analyse devra être dirigée. L'étain impur sera attaqué par l'acide nitrique bouillant, l'hydrate séché et pesé sera traité comme il vient d'être dit; si le résultat est négatif sous le rapport de l'arsenic, il suffira de peser l'étain réduit à l'état métallique, pour connaître la quantité de ce métal pur contenu dans l'étain soumis à l'analyse; dans le cas contraire, on dosera l'arsenic comme il a été précédemment indi-

qué, et l'étain pourra être dosé dans le chlorure séparé de l'hydrure arsenical par les moyens ordinaires.

Dosage de l'arsenic dans le bronze. — Après avoir exactement noté le poids de l'hydrate d'étain que pourra fournir une certaine quantité de cet alliage, on en réduira par l'hydrogène un poids connu, le plus fort possible pour plus d'exactitude; et pour la suite des opérations cette analyse rentrera exactement dans le cas précédent.

Quant à l'antimoine, après avoir constaté l'affinité réciproque qui existe entre le peroxyde d'étain et l'acide arsénique, M. Levol s'est assuré qu'une affinité analogue s'exerce entre ce même acide et l'antimoine oxydé par l'acide nitrique. On sait que l'antimoine n'est pas complétement insoluble dans l'acide nitrique, mais sa solubilité semble s'accroître encore par la présence de l'arsenic; du reste, la réduction par l'hydrogène peut servir à mettre l'arsenic en évidence dans le résidu comme dans le cas de l'étain; et de plus, d'après M. H. Rose, l'arséniure d'antimoine peut être décomposé d'une manière complète par la distillation, ce qu'il conteste avec raison pour l'arséniure d'étain; toutefois, l'insolubilité trop incomplète de l'antimoine n'a point permis à M. Levol de répéter pour ce métal ce qu'il avait fait pour l'étain, du moins sous le point de vue de l'analyse quantitative.

L'auteur termine en disant un mot sur un alliage encore plus complexe que le bronze pur, et qu'il n'est pas rare de rencontrer, car il constitue un grand nombre des sous français qui ont été fabriqués avec le métal des cloches refondues à l'époque de la révolution, et même la plupart des cloches actuelles de nos églises. Il y a souvent dans cet alliage, indépendamment du cuivre et de l'étain qui en forment la base, de l'antimoine, du zinc, du plomb, des traces d'argent, d'arsenic, etc., et conséquemment le traitement par l'acide nitrique produira un hydrate contenant avec l'étain l'antimoine et l'arsenic. Il sera cependant assez facile de séparer ces trois substances, en ayant égard aux données exposées précédemment; en effet, la réduction du résidu dans l'acide nitrique par l'hydrogène fournira déjà une partie notable de l'arsenic; en traitant par l'acide chlorhydrique l'alliage restant, le gaz dégagé en fournira un autre, la liqueur filtrée donnera l'étain, et finalement la distillation dans un courant d'hydrogène du résidu sur lequel l'acide chlorhydrique aura épuisé son action, et qui ne contiendra plus que l'antimoine et

l'arsenic, permettra, d'après l'indication de M. H. Rose, de séparer l'une de l'autre ces deux substances.

110. — Sur l'emploi de l'iode pour distinguer les taches arsenicales des taches antimoniales ; par M. Lassaigne (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1324).

Le procédé que conseille l'auteur consiste à exposer les taches d'arsenic ou d'antimoine à l'action de la petite quantité de vapeur que forme l'iode à une température de 12 à 15 degrés centigrades. Les premières taches se colorent en jaune brun pâle, qui devient jaune citron à l'air en moins de quelques minutes. Cette coloration disparaît ensuite par une exposition à l'air ou à une douce chaleur. Les secondes, ou taches antimoniales, placées dans les mêmes conditions, se colorent en jaune carmélite foncé, et cette couleur passe à l'orangé au contact de l'air, et persiste ensuite. Pour obtenir cette réaction qui se développe à la température ordinaire en moins de dix à quinze minutes, il faut renverser la capsule de porcelaine où se trouvent les taches faites avec l'appareil de Marsh sur une soucoupe au milieu de laquelle on a placé une petite quantité d'iode sec en cristaux lamelleux.

De petites capsules en porcelaine de $0^m,025$ de diamètre sur $0^m,020$ de profondeur, sont très-commodes pour réaliser cette réaction sur de légères taches peu larges et d'une très-faible épaisseur.

Après la disposition des taches, l'hydrogène sulfuré peut faire reparaître l'arsenic à l'état de sulfure d'arsenic; et ce sulfure se dissout ensuite dans l'ammoniaque caustique.

L'iodure de potassium ioduré remplace très-bien l'iode : son action est instantanée et permet de suivre toutes les phases précédemment indiquées.

111. — Nouveau procédé pour faire distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine; par M. Cottereau fils (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 330).

On divise du phosphore en petits fragments; on le place sur une capsule plate, et on renverse sur celle-ci la soucoupe où se sont déposées les taches ; on laisse ensuite réagir le phosphore en abandonnant l'expérience à elle-même. L'action a lieu à la température ordinaire. Toutes les taches produites par l'arsenic disparaissent en quelques heures, tandis que les taches d'antimoine persistent plus

de quinze jours. L'hydrogène sulfuré fait reparaître les taches sous forme de sulfure jaune d'arsenic.

112. — Note sur l'état sphéroïdal et sur son application à l'analyse des taches produites par l'appareil de Marsh; par M. Boutigny (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 10 et 445).

On circonscrit la tache arsenicale avec une baguette de verre mouillée dans de l'eau contenant 1 centième d'acide nitrique pur, puis on fait tomber sur la tache une goutte de ce même acide au centième, de manière qu'elle ne soit en contact qu'avec 1 milligramme environ d'acide réel : on chauffe légèrement, et quand la tache est arsenicale elle disparaît presque immédiatement. Elle est alors transformée en acides arsénieux et arsénique. On laisse refroidir la capsule, puis on fait arriver sur la partie où se trouvait la tache, un courant d'acide sulfhydrique obtenu avec le sulfure de fer et l'acide sulfurique. Il faut éviter l'emploi du sulfure d'antimoine qui donne un excès de soufre, lequel se dépose avec le sulfure d'arsenic et trouble les réactions ultérieures.

Le sulfure d'arsenic apparaît sous forme d'une tache jaune, à la place même où se trouvait la tache métallique.

La tache jaune est dissoute dans 1 gramme d'ammoniaque liquide et bien pure; on fait rougir une capsule en platine, et on y verse, goutte à goutte, la solution ammoniacale incolore qui passe à l'état sphéroïdal. Lorsque le sphéroïde s'est transformé en sphère du volume d'un petit pois, on le touche avec un tube mouillé d'acide hydrochlorique, il se colore en jaune; par l'addition d'une goutte d'ammoniaque, il se décolore, et le phénomène se répète ainsi presque à volonté sur la même tache.

Lorsque les réactions qui précèdent ont été obtenues, on place dans le sphéroïde 0gr,05 (1 grain) de carbonate de soude cristallisé ; on soustrait la capsule à l'action de la chaleur, et on la pose sur un plan de métal; sa température s'abaisse rapidement, et le sphéroïde s'étale bientôt. On projette enfin, sur des charbons incandescents, la petite masse saline qui exhale alors une odeur d'ail très-prononcée.

113. — Taches arsenicales. — Combien 1 milligramme d'acide arsénieux peut donner de ces taches; par M. Villain (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 611).

Le tableau suivant indique le nombre de taches, leur diamètre, leur moyenne en nombre et en mesure.

	Nombre de taches.	Les plus nombreuses taches avaient :	Peu de taches avaient :	Bien moins encore avaient :
		Millimètres de diamètre.		
1er milligramme	210	2	1	4
2e id.	216	2	1	3
3e id.	215	2	1	5
4e id.	252	2	1	3
5e id.	210	2	1	4
6e id.	280	2	1	3
7e id.	270	2	1	3
8e id.	180	2	1	4
9e id.	230	2	1	3
10e id.	205	2	1	4
	2268	2,0	1,0	3,6

Si 0gr,001 d'acide arsénieux fournit, donnée moyenne, 226 taches de 0m,002 de diamètre; 0gr,001 d'arsenic en fournira 282 taches.

114. — Note sur la préparation de l'acide pour le toucheau ; par M. Levol (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 19).

On se sert, en ce moment, de l'acide dont la formule a été indiquée par Vauquelin :

Acide nitrique à.....	1,340	...	98
Acide hydrochlorique à	1,173	...	2
Eau pure.....		...	25

M. Levol a pensé qu'il était inutile d'ajouter de l'eau à un acide que les essayeurs n'ont point à leur disposition ; et il propose d'employer de suite de l'acide à 1,274, marquant 31° de Baumé ; il formule ainsi le mélange :

Acide nitrique marquant...	31°	..	125
Acide hydrochlorique. Id. .	21°	..	2

Cette modification ne change absolument rien à l'acide de Vauquelin ; elle en simplifie la préparation.

115. — Analyse de la poudre ; par M. F. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 193).

Dans un premier article, M. Marchand a examiné les différentes

méthodes d'analyse de la poudre à tirer (*Journal für prakt.*, t. XXXII, p. 62); son nouveau mémoire renferme des indications détaillées sur la méthode qu'il adopte.

Dans ces essais, l'auteur s'est servi d'une poudre de Halle, dite poudre de chasse de Berne.

Dosage de l'eau. — On peut arriver à une dessiccation complète soit par le vide au-dessus de l'acide sulfurique, soit par un courant d'air sec; mais l'acide sulfurique seul, disposé dans un appareil convenable, dessèche très-bien.

Deux pertes ainsi effectuées ont donné :

1,31 pour 100 et 1,10.

Détermination du salpêtre. — Le mélange de la poudre avec l'acide sulfurique et le sel ammoniac présentait plusieurs inconvénients, et surtout ne mettait pas à l'abri des projections. Le lavage et l'évaporation du salpêtre d'une part, et d'une autre part la détermination de l'azote, ont fourni de meilleurs résultats. La dissolution du salpêtre dans l'eau doit être faite très-soigneusement. Quant au dosage de l'azote, il se fait dans l'appareil ordinaire aux analyses organiques : on mélange 1 gramme ou 2 de poudre avec 30 fois son poids d'oxyde de cuivre, et l'on peut mener l'analyse assez vite. L'auteur s'est assuré que le charbon peut fournir une très-petite proportion d'azote, $\frac{1}{2}$ pour 100 au plus. Cette quantité n'influence pas sensiblement les nombres de l'analyse.

Dosage du soufre. — Le soufre peut se déduire par différence, après la détermination du salpêtre et du charbon; mais il est préférable de doser tous les principes.

On fait passer le soufre à l'état d'acide sulfurique, et, pour cette oxydation, le mélange de carbonate et de nitrate de baryte paraît préférable à tout autre. On prend une partie de nitrate de baryte, une partie de carbonate, et les deux ensemble doivent composer un mélange douze fois plus pesant que la poudre à analyser. On introduit le tout dans un tube, et l'on ajoute encore une couche de 3 à 4 centimètres du mélange oxydant; on opère ensuite la combustion. On dissout la masse calcinée dans l'acide hydrochlorique, et le sulfate de baryte reste indissous. Une poudre qui contenait 9,82 de soufre a fourni à l'analyse 9,71.

On peut aussi, par voie humide, oxyder complétement le soufre à l'aide de l'acide nitrique et du chlorate de potasse. Les nombres

ne sont pas moins satisfaisants que par la méthode précédente; mais elle exige notablement plus de temps et s'accompagne d'un dégagement de gaz désagréable.

Séparation du soufre et du charbon. — Lorsqu'on sépare le soufre du charbon par une calcination suffisante, il faut toujours compter, quelque précaution qu'on prenne, sur une perte de charbon qui peut être évaluée à $\frac{1}{10}$, si la chaleur a été aussi forte que possible : on comprend qu'il faut ici se préserver du contact de l'air.

Quant aux dissolvants nombreux qui peuvent séparer le soufre, sulfites et sulfures alcalins, ils tendent à laisser un résidu salin dans les pores du charbon et ne dissolvent qu'avec une lenteur extrême. Le sulfure de carbone, dissous dans l'alcool, n'a pas ce désavantage. On lave à l'alcool, puis on sèche par un courant d'air à 120°.

Une poudre contenant 11,12 a donné ainsi 10,99 de charbon.

Si la poudre contenait des matières insolubles, sable, etc., on les retrouverait après la calcination. Leur proportion serait rendue plus sensible en séparant d'abord le soufre et le salpêtre et en calcinant ensuite le charbon.

Ces parties étrangères ont été trouvées égales à 0,57 pour 100.

La poudre de Halle a donné, par l'application de ces méthodes si soigneusement discutées par M. F. Marchand :

Salpêtre.....	79,16
Soufre.....	9,72
Charbon.....	10,65
Résidu salin.....	0,47
	100,00

116.—Sur le dosage expéditif du chlore dans une liqueur; par M. de Saint-Venant (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 522).

Les liqueurs doivent être neutres; on opère alors de la manière suivante : on mêle la liqueur contenant le chlore (1 décilitre) avec un pareil volume d'eau de chaux; puis, en agitant le petit vase contenant le mélange, on y verse une dissolution titrée d'azotate d'argent, jusqu'à l'instant très-bien tranché où l'oxyde brun, précipité après le chlorure, commence à faire passer la liqueur du blanc bleuâtre à une couleur fauve subsistant malgré l'agitation. Le vo-

lume du réactif versé fait juger très-approximativement la quantité du chlore qui existait dans l'eau à essayer.

117. — Moyen de doser les iodures de potassium du commerce; par M. Berthet (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 394).

Le grand usage de l'iodure de potassium en médecine et son prix très-élevé, ont conduit peu à peu à y mêler plusieurs autres sels de moindre valeur, tels que sulfate, chlorure et bromure.

La lenteur d'une analyse chimique qui repose sur des pesées, et l'obligation où l'on était d'y avoir recours pour reconnaître la fraude, faisaient que le plus souvent elle passait inaperçue.

M. Berthet a cherché un moyen qui fût très-prompt et en même temps exact pour le dosage de cet iodure, et il s'est arrêté à la réaction si nette d'un iodate alcalin sur cet iodure, en présence d'un acide. On sait en effet qu'il y a dans ce cas décomposition des deux sels et précipitation de tout l'iode.

Voici du reste ce qu'on observe lorsqu'on fait dissoudre de l'iodate de soude dans de l'eau faiblement acidulée par de l'acide sulfurique, et qu'on vient à verser quelques gouttes de cette solution dans de l'iodure de potassium; il se forme à l'instant un précipité qui se redissout par l'agitation en colorant la liqueur; une nouvelle addition d'iodate amène le même précipité qui se redissout aussi; la liqueur, qui devient toujours de plus en plus colorée par l'iodure ioduré qui se forme, reste pourtant d'une limpidité remarquable; mais il arrive bientôt un instant où une goutte d'iodate donne un faible louche qui ne disparaît plus par l'agitation; ce trouble augmente peu à peu à mesure que l'on verse de la dissolution d'iodate; il y a précipitation abondante; la liqueur devient noirâtre, au point qu'il est difficile d'apercevoir si l'iodate réagit encore.

L'iode prend naissance dans un grand état de division, et reste en suspension très-longtemps; cet inconvénient empêchait de savoir si, dans le liquide surnageant le précipité d'iode, il restait encore de l'iodure indécomposé. Pour y obvier, l'auteur fait la précipitation dans un ballon et fait bouillir pendant quelques minutes : tout l'iode déposé se volatilise, la liqueur devient tout à fait incolore, et par une addition mesurée de quelques gouttes d'iodate, on arrive à obtenir une liqueur qui ne se colore plus; à cet instant, il ne reste plus d'iodure, tout a été décomposé, on ne retrouve plus que la potasse et la soude unies à l'acide sulfurique employé pour aiguiser l'iodate.

On voit que dans la précipitation il y a deux moments à observer : le premier lorsque la liqueur qui est d'une limpidité parfaite, quoique colorée, devient tout à coup trouble et d'une couleur brunâtre ; le second lorsque la liqueur ne se colore plus par l'addition d'une goutte d'iodate.

Plusieurs expériences ont montré dans quels rapports se faisait la décomposition dans ces deux moments.

Pour arriver à une décoloration complète de la solution d'iodure de potassium, M. Berthet a employé 1 équivalent d'iodate pour 5 équivalents d'iodure :

La relation en poids a été dans six expériences :

23,81 23,89 23,88 23,89 23,86 23,90	moyenne de l'iodate employé, 23,87.

Le calcul donne 23,87.

Pour déterminer le trouble de la liqueur, on obtient :

11,81 11,75 11,38 11,46 11,45 11,46	moyenne de l'iodate employé, 11,55.

Ces données expliquent toutes les phases de la réaction. Quand on verse de l'iodate dans l'iodure, il se produit de l'iode qui se redissout dans l'iodure non attaqué, et il forme ainsi un iodure biioduré ; il arrive un moment où l'iode ne peut plus se dissoudre et tend alors à se précipiter, c'est ce qui trouble la liqueur ; on trouve que, pour arriver à ce premier point, il a fallu un peu moins de 1 équivalent d'iodate pour 10 équivalents d'iodure, et que l'on est presqu'à moitié de la décomposition réelle.

Plus tard, quand la précipitation est complète, on a un rapport exact : pour 5 équivalents d'iodure il faut 1 équivalent d'iodate.

L'équation, du reste, est facile à établir : l'acide iodique cède son oxygène au potassium de l'iodure, et l'iode des deux sels se sépare :

$$IO^5, NaO + 5IK, + 6SO^3 = SO^3, NaO + 5SO^3, KO + 6I.$$

Tous les résultats numériques de la réaction n'ont éprouvé aucune variation sensible par des mélanges de sulfates, de chlorures, de bromures, même dans des proportions de 30 à 40 pour 100.

Le bromure de potassium ne donne, avec la solution d'iodate, aucun précipité, mais seulement une coloration jaune très-faible, qui est bien loin de celle d'un iodure ioduré.

Un cas extrêmement rare pourrait se présenter, c'est la présence, dans un iodure de potassium, de quelques sels sulfurés tels que sulfures, hyposulfites. On reconnaîtra immédiatement la moindre trace de ces sels aux premières gouttes de solution d'iodate de soude ajoutées dans la solution d'un pareil iodure. Dans ce cas, en effet, au lieu d'un précipité d'iode qui se redissout à l'instant, et qui est suivi de la coloration d'un iodure ioduré, on obtient une liqueur trouble, d'un blanc laiteux, produit par un dépôt de soufre qui se forme abondamment.

Afin de rendre plus facile l'usage de ce procédé iodométrique, M. Berthet a composé ses liqueurs de telle sorte qu'on puisse se servir des instruments si précis que M. Gay-Lussac a donnés pour l'essai des soudes et potasses, et que l'on trouve dans tous les laboratoires.

Une éprouvette graduée de 500 centimètres cubes ;

Une pipette contenant 100 centimètres cubes;

La burette alcalimétrique, divisée en demi-centimètres cubes, et un petit ballon de 200 grammes environ, à goulot un peu large ; tels sont les instruments pour opérer.

La liqueur normale d'iodate de soude est ainsi faite :

Iodate de soude très-pur.....	4,780^{gr}
Acide sulfurique pur.....	15^{gr}
Eau distillée, quantité suffisante pour avoir.	1,000^{gr} de liqueur.

50 centimètres cubes de cette liqueur, ou 100 divisions de la burette alcalimétrique détruisent complétement une pipette de 100 centimètres cubes de solution d'iodure de potassium faite dans la proportion de 5 grammes d'iodure pour 500 centimètres cubes de dissolution.

Il suit de là que cette pipette représente exactement 1 gramme d'iodure réel, et qu'elle exige en liqueur normale 100 divisions. Chaque division employée en moins accusera 1 pour 100 de matières étrangères, et chaque goutte sensiblement 2 millièmes, et l'on peut facilement apprécier une goutte.

Chaque division de la burette détruisant une quantité fixe d'iodure de potassium, c'est-à-dire 1 centigramme, il sera toujours facile, une solution quelconque d'iodure étant donnée, de savoir la quantité réelle d'iode par le nombre de divisions employées pour arriver à la décomposition complète.

Voici, du reste, comment on opère, après avoir pesé 5 grammes de l'iodure à analyser : on le dissout avec grand soin dans l'éprouvette, de manière à avoir 500 centimètres cubes du liquide ; on en prend une pipette que l'on porte dans un petit ballon de 200 grammes environ. Tenant le ballon d'une main, on verse de l'autre, et peu à peu la liqueur normale dont on a rempli la burette ; à chaque goutte qui tombe, il faut agiter pour redissoudre le précipité ; lorsque la transparence qui s'est maintenue d'abord cesse, et qu'il y a un louche évident, on lit le nombre de divisions employées ; et comme l'expérience a appris qu'à ce moment on était presqu'à moitié de la décomposition, on ajoute de suite, et sans tâtonner, un nombre de divisions égal à celui employé pour arriver au trouble de la liqueur ; on agite un peu pour éviter que l'iode qui se précipite alors en quantité ne se prenne en masse, et on porte son ballon sur un petit fourneau ou une lampe à esprit-de-vin. Après deux ou trois minutes d'ébullition, l'iode a été expulsé ; le liquide est incolore ; et comme on se trouve sur la limite de la réaction, on ajoute alors une goutte de solution normale qui ne donne plus de précipité, mais seulement une coloration qui disparaît bien vite en reportant le ballon sur le feu ; on ajoute ensuite, avec précaution, chaque goutte jusqu'à ce qu'il n'y ait plus qu'une très-faible coloration jaune qui est le dernier terme de la décomposition.

A ce moment, une dernière goutte de liqueur normale laisse la liqueur tout à fait incolore : c'est que tout l'iodure a été décomposé, l'iode a été volatilisé, il ne reste plus dans le ballon que du sulfate de soude et de potasse, plus la goutte d'iodate qu'on a ajoutée en dernier lieu, et qu'on peut rendre évidente en versant un peu de solution d'iodure ; cette dernière goutte, du reste, doit être retranchée de la quantité de liqueur normale employée.

Plusieurs iodures du commerce ont été analysés par ce moyen iodométrique, et M. Berthet n'a pas tardé à reconnaître qu'il existait une grande différence dans leur pureté. Quelques-uns, malgré leur aspect physique très-beau, et la forme cubique effleurie de leurs cristaux, n'accusent guère que 90 pour 100 d'iodure réel.

Dans le cas où l'on ne voudrait que des données approximatives, mais dans un temps très-court, on pourrait très-bien utiliser le premier moment de la réaction, et prendre comme point de détermination le trouble de la liqueur. On agirait alors dans un verre à expérience ordinaire, où la nuance se ferait mieux sentir que dans un ballon.

Une pipette de la solution d'iodure ci-dessus représentant 1 gramme d'iodure, exige, pour être troublée, 48 divisions de la burette; chaque division qu'il faudrait en moins accuserait près de 2 pour 100 de matières étrangères, et chaque goutte sensiblement $\frac{1}{2}$ pour 100.

Il est inévitable, dans un point aussi difficile que celui d'une nuance à saisir, de ne pas avoir des variations de 1 à 2 pour 100, ce qui rend le second moyen moins exact que le premier, lequel peut accuser jusqu'à des millièmes.

Voici, du reste, un tableau où l'on trouvera de suite combien pour 100 représente chaque division de la burette employée pour amener le trouble dans la liqueur.

48	Divisions	=	100	iodure pour 100.
47	.....	=	97,91	
46	.....	=	95,83	
45	.....	=	93,75	
44	.....	=	91,66	
43	.....	=	89,58	
42	.....	=	87,50	
41	.....	=	85,41	
40	.....	=	83,33	
39	.....	=	81,25	
38	.....	=	77,16	
37	.....	=	77,08	
36	.....	=	75,00	

118. — Falsification de l'iodure de potassium par le bromure, méthode pour déterminer la quotité de ce dernier dans le mélange; par M. Personne (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 355).

Quand on traite une solution d'iodure de potassium par du sulfate de cuivre, on sait qu'il se précipite immédiatement un protoiodure de cuivre, et que, par conséquent, la moitié de l'iode de l'iodure reste en dissolution, malgré l'excès de sulfate de cuivre ajouté.

M. Duflos a démontré qu'on pouvait précipiter tout l'iode de cette dissolution à l'état de protoiodure de cuivre, si on vient à ajouter un excès d'acide sulfureux qui, agissant de concert avec l'iode, réduit le bioxyde de cuivre à l'état de protoxyde en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique.

Comme cette même réaction n'a pas lieu avec les chlorures, cette méthode a été appliquée à la recherche du chlorure de potassium dans l'iodure : il restait à savoir si elle pouvait être aussi employée à la détermination du bromure dans le même sel; M. Personne s'est assuré, par des expériences précises, qu'elle est on ne peut plus exacte pour ce dernier cas.

L'opération se fait de la manière suivante : on dissout à froid l'iodure soupçonné dans une suffisante quantité d'eau distillée, on y ajoute un excès de sulfate de cuivre en dissolution, puis on sature le mélange par l'acide sulfureux; aussitôt que ce dernier est en excès, tout l'iode est précipité à l'état de protoiodure de cuivre, tandis que le bromure reste indécomposé : on sépare par le filtre l'iodure cuivreux, que l'on peut peser après l'avoir lavé et séché. Les eaux de lavage étant réunies au liquide filtré, on y ajoute une nouvelle quantité de sulfate de cuivre et d'acide sulfureux, et on porte le mélange à l'ébullition : alors, tout le bromure est décomposé à son tour, et le brome précipité à l'état de protobromure de cuivre qui peut être dosé comme le premier.

Si l'on veut se contenter de constater la présence du brome dans le mélange, il suffit, après avoir séparé l'iodure cuivreux par le filtre, de mettre le liquide dans un tube, d'y verser un peu d'éther et d'eau chlorée, puis d'agiter : par le repos, l'éther vient nager à la surface en entraînant tout le brome, qui le colore en jaune rougeâtre.

119. — Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide; par M. F. Margueritte (*Annales de Physique et de Chimie*, t. XVIII, p. 244).

Le nouveau mode d'analyse que propose M. Margueritte est fondé sur l'action réciproque des sels de protoxyde de fer et du caméléon minéral (permanganate de potasse); d'où il résulte qu'une quantité quelconque de fer détruit une quantité de caméléon qui lui est exactement correspondante.

Ainsi étant donnée, la dissolution de fer au maximum telle qu'on l'obtient le plus souvent en traitant les minerais naturels par un acide, il suffit de la ramener au minimum et d'ajouter ensuite peu à peu une liqueur titrée de permanganate de potasse. Tant qu'il reste une trace de protoxyde de fer à peroxyder, la couleur du caméléon disparaît instantanément; mais il arrive un moment où la dernière goutte que l'on a versée n'est pas détruite, et où tout le liquide prend une teinte rose très-marquée. Ce caractère indique que l'opération est terminée, et à la quantité de permanganate qu'il a fallu employer correspond la quantité de fer contenue dans la dissolution.

L'action réciproque des protosels de fer et du caméléon peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$Mn^2O^7, KO = Mn^2O^2 + O^5 + KO$$
$$Mn^2O^2 + O^5 + KO + 5Fe^2O^2 = Mn^2O^2 + 5Fe^2O^3 + KO$$

On voit que l'équivalent de permanganate de potasse peut peroxyder 10 équivalents de protoxyde de fer. Il est inutile de dire que la liqueur au sein de laquelle s'effectue cette réaction doit contenir un excès d'acide suffisant pour que le peroxyde de fer qui se forme, le protoxyde de manganèse et la potasse qui résultent de la décomposition du permanganate de potasse puissent être maintenus en dissolution; de telle sorte qu'on opère sur une liqueur parfaitement limpide, qui, à mesure que le fer se peroxyde, prend une légère teinte jaune, mais qu'on ne peut jamais confondre avec la coloration rose du caméléon.

Si maintenant on considère les opérations qui se présentent dans l'application de ce procédé, on voit qu'elles se résument :

1° A dissoudre le minerai dans un acide (l'acide chlorhydrique, par exemple);

2° A ramener la dissolution du persel de fer qui en résulte le plus généralement à l'état de protosel : on peut employer à cet effet

soit du zinc métallique, soit l'acide sulfureux ou du sulfite de soude, et, dans ce dernier cas, on fera bouillir la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfureux;

3° A verser ensuite avec précaution la liqueur normale de caméléon jusqu'à ce que la teinte rose se manifeste, et à lire sur la burette graduée le nombre de divisions qu'il a fallu employer.

Après avoir attaqué le minerai par l'acide chlorhydrique, ce qui se fait avec facilité, on ajoute à la dissolution, comme il vient d'être dit, une lame de zinc ou du sulfite de soude pour la ramener au minimum : or, on conçoit qu'il est indispensable que cette réduction soit complète, car, les persels de fer ne réagissant pas sur le caméléon, tout ce qui resterait au maximum échapperait à son action et ne serait pas compté comme fer.

D'un autre côté, il est nécessaire, lorsqu'on emploie un sulfite pour la réduction, que la liqueur ne retienne pas d'acide sulfureux, qui, en contact avec le caméléon, lui prendrait de l'oxygène pour se convertir en acide sulfurique, et réagirait à la manière du fer; aussi faut-il porter la liqueur à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et quelques minutes suffisent pour obtenir ce résultat d'une manière complète.

Le sulfite de soude, choisi comme réduisant, pourrait présenter dans certains cas une chance d'erreur, et bien que pour les quantités employées dans l'analyse, dix minutes de pleine ébullition soient plus que suffisantes pour chasser l'excès d'acide sulfureux, et qu'il soit au reste facile de reconnaître sa présence à son odeur caractéristique, l'emploi du zinc métallique (exempt de fer) aurait l'avantage de ne laisser aucune incertitude, et serait peut-être, pour cette raison, à préférer dans l'application pratique du procédé.

M. Margueritte s'est assuré que le sel de fer amené à l'état de protosel ne s'oxydait pas avec la facilité qu'on devait redouter. Une liqueur abandonnée durant quatre heures au contact de l'air n'absorba pas d'oxygène en quantité appréciable.

Pour appliquer ce nouveau mode de dosage à l'analyse des minerais de fer, il fallait s'assurer que la présence des corps qui accompagnent le plus ordinairemt le fer ne mettrait pas obstacle. Le zinc, l'acide phosphorique, la chaux, l'alumine, la magnésie, la silice, l'arsenic et le cuivre ne troublent pas le résultat. Le cobalt, le nickel, le chrome, le tungstène, ne donnent pas non plus une coloration assez forte pour masquer le pourpre intense dû au caméléon.

L'arsenic et le cuivre réclament, lorsqu'ils existent dans le minerai de fer, l'emploi du zinc ; le sulfite de soude produirait de l'acide arsénieux et du protoxyde de cuivre, susceptibles l'un et l'autre d'agir sur le permanganate : il est évident que tout le zinc doit être dissous, autrement le fer pourrait se précipiter en partie et troubler profondément l'analyse.

Voici maintenant les détails indispensables pour la préparation du permanganate de potasse et pour celle de la liqueur normale. M. Margueritte termine par les indications qui doivent diriger dans l'analyse d'un minerai.

Description du procédé. — Préparation du permanganate de potasse.

Il existe plusieurs manières de préparer le caméléon minéral; la plus simple est celle qu'a indiquée M. Gregory. Elle consiste à prendre en équivalents 1 de chlorate de potasse, 3 de potasse hydratée et 3 de peroxyde de manganèse réduit en poudre fine. On broie ensemble dans un mortier le chlorate et le peroxyde, puis on y ajoute la potasse dissoute dans un peu d'eau. On obtient de cette manière un mélange intime de ces substances qu'on place dans un creuset que l'on chauffe pendant une heure et demie à une chaleur rouge sombre. On traite ensuite la masse qui en résulte par une quantité d'eau telle, qu'on obtienne la dissolution du permanganate la plus concentrée possible, à laquelle on ajoute de l'acide nitrique étendu d'eau de la moitié de son volume, jusqu'à ce que la couleur soit d'un beau violet; on filtre la liqueur sur un entonnoir garni de verre en poudre ou d'amiante, afin de séparer le peroxyde de manganèse qu'elle tient en suspension.

Dans cet état, le permanganate de potasse peut être employé pour l'analyse.

Le permanganate de potasse n'est pas, comme on pourrait le supposer, d'une instabilité telle qu'il ne puisse être employé comme liqueur normale; car M. Margueritte s'est servi pendant plus d'un mois d'une liqueur qui n'avait pas changé sensiblement de titre.

Le caméléon ne paraît donc subir aucune décomposition spontanée; il faut seulement avoir soin de le préserver du contact des matières organiques et de l'action trop directe des rayons lumineux; et, à cet effet, il suffit de le renfermer dans un flacon bouché à l'émeri et revêtu d'une enveloppe de papier noir.

Au reste, comme pour les liqueurs normales même les plus sta-

bles, il faut toujours, avant de faire une analyse définitive, s'assurer du titre exact; il serait de peu d'importance qu'une liqueur fût plus ou moins altérable au delà du temps plus que nécessaire pour faire une série de vingt ou trente analyses.

Détermination du titre de la liqueur normale.

Pour déterminer le titre de la liqueur normale, on pèse exactement 1 gramme de fer, et l'on choisit à cet effet des fils de clavecin qui sont fabriqués avec du fer sensiblement pur. On le dissout dans 20 centimètres cubes environ d'acide chlorhydrique fumant et exempt de fer, que l'on trouve facilement dans le commerce. Après que le dégagement d'hydrogène a cessé, c'est-à-dire que la dissolution est complète, on étend la liqueur d'environ 1 litre d'eau commune.

On introduit ensuite la dissolution de permanganate de potasse dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, et l'on fait que la surface supérieure du liquide coïncide avec le trait qui indique le zéro (1).

On verse ensuite cette liqueur goutte à goutte dans la dissolution du gramme de fer, à laquelle on imprime un mouvement giratoire pour faciliter la réaction. Pendant un certain temps le caméléon est détruit; mais, lorsque la coloration caractéristique se manifeste, on lit avec soin le nombre de divisions qui a été employé.

Supposons qu'il ait fallu 30 centimètres cubes de la liqueur normale pour réagir sur le gramme de fer; lorsqu'on voudra traduire en poids les résultats de l'analyse d'un minerai, il suffira d'établir cette proportion :

Si 30 centimètres cubes représentent 1 gramme de fer, combien le nombre de centimètres cubes trouvés dans l'expérience représente-t-il de fer?

Il faut, autant que possible, que la liqueur normale ne soit pas trop concentrée, car on comprend qu'une erreur qu'on pourrait commettre serait relativement plus forte sur un petit nombre de divisions que sur un grand.

Analyse d'un minerai.

On pèse exactement 1 gramme de minerai réduit en poudre im-

(1) A cause de la coloration de la liqueur, il est plus facile de lire le haut que le bas de la courbe.

palpable qu'on place dans un matras de la contenance de 1 litre environ, dans lequel on verse 20 centimètres cubes d'acide chlorhydrique fumant et pur. On soumet la liqueur à une ébullition modérée jusqu'à ce que le minerai soit entièrement attaqué, et qu'il ne reste plus la moindre parcelle ayant la couleur ou l'aspect du minerai.

On ajoute de l'eau commune jusqu'au tiers de la capacité du matras, et l'on opère la réduction au minimum de la liqueur par l'addition de 6 grammes de zinc exempt de fer ou de 4 grammes de sulfite de soude (1). Il est préférable, au lieu de lames, de se servir de tournure de zinc, et en faisant en sorte que la dissolution marche modérément, afin que toutes les parties du liquide aient le temps de venir tour à tour se mettre en contact avec les surfaces réagissantes; on obtient toujours ainsi une réduction complète.

La liqueur, après avoir été ramenée au minimum, est presque incolore, et ne doit, dans aucun cas, présenter la plus légère teinte jaunâtre qui rappellerait les sels de fer au maximum.

Si après que le zinc a été totalement dissous, on ne remarque aucune paillette brillante ayant l'aspect métallique, c'est que le minerai ne contient ni arsenic ni cuivre; on est donc dispensé de la filtration, qui serait absolument nécessaire s'il en était autrement.

Après avoir étendu d'eau commune la dissolution jusqu'aux trois quarts de la capacité du matras, on y verse goutte à goutte la liqueur normale, jusqu'à ce que la coloration rose se manifeste.

L'expérience est alors terminée; on lit avec soin le nombre de divisions qui a été employé, et la proportion indiquée plus haut fait connaître la richesse du minerai.

A l'aide de ce procédé, on peut facilement reconnaître la plus ou moins grande pureté d'un fer, d'un acier ou d'une fonte. Pour les

(1) Il est facile de reconnaître la pureté du zinc que l'on emploie, car il suffit d'en dissoudre un poids quelconque dans l'acide chlorhydrique, d'étendre d'eau et d'ajouter une goutte de caméléon; il contiendra du fer, s'il y a décoloration, et il sera pur au contraire et admissible pour l'analyse, si la couleur rose se manifeste. Dans le cas où le zinc que l'on aurait à sa disposition ne serait pas parfaitement pur, il faudrait voir combien de gouttes de caméléon il décolore sous le poids de 6 grammes, et les retrancher du nombre obtenu dans l'analyse du minerai. Au moyen de cette correction, toute espèce de zinc pourrait, à la rigueur, être employée.

fers et les aciers, l'analyse ne présente aucune difficulté ; car il suffit de les dissoudre dans l'acide hydrochlorique et d'ajouter ensuite la liqueur normale, la dissolution se trouvant par elle-même au minimum d'oxydation. Mais il existe certaines fontes qui laissent, après avoir été dissoutes dans les acides, des matières huileuses qui sont de nature à réagir sur le caméléon ; il est nécessaire, dans ces circonstances, d'évaporer la dissolution à sec avec du chlorate de potasse, afin de détruire ces matières, de reprendre par l'acide chlorhydrique, de réduire par le zinc, et l'on continue l'opération comme de coutume.

L'emploi du caméléon minéral comme liqueur normale paraît susceptible de rendre en chimie quelques services ; par exemple, pour analyser les oxydes de fer intermédiaires, l'oxyde des battitures, etc. ; en un mot, les mélanges des peroxydes et des sous-oxydes de divers métaux, qui toutefois ne renfermeraient pas d'autres substances capables de réagir simultanément sur le permanganate de potasse.

120. — Dosage de l'étain, méthode des volumes ; par M. Gaultier de Claubry (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 861 et t. XXIII, p. 101).

Cette méthode repose sur la décoloration proportionnelle d'une solution alcoolique d'iode par l'étain amené à l'état de protochlorure. Elle s'applique également bien à tous les produits stannifères.

Voici d'ailleurs les indications telles qu'elles sont fournies par M. Gaultier de Claubry :

« La liqueur titrée dont je me sers est formée de 1 gramme d'iode par décilitre d'alcool à 95 degrés centésimaux, et la liqueur stanneuse est préparée avec 1 gramme de ce métal dissous dans l'acide chlorhydrique étendu d'eau non aérée, de manière à former 1 litre.

« Au moyen de la pipette de M. Gay-Lussac, on mesure 1 demi-décilitre de la liqueur stanneuse, et, avec la burette divisée en dixièmes de centimètre cube, la liqueur titrée ; on verse celle-ci dans la première jusqu'à ce qu'elle cesse de se décolorer : 1 demi-décilitre de liqueur stanneuse, renfermant 5 décigrammes d'étain, décolore 100 degrés ou 10 centimètres cubes de la dissolution titrée.

« Si le produit stannifère à examiner est soluble dans l'acide chlor-

hydrique, l'opération est extrêmement simple. S'il ne s'y dissout pas, on l'attaque par l'eau régale riche en acide chlorhydrique, et comme l'étain a passé à l'état de chloride, on ajoute à la liqueur un excès d'acide chlorhydrique, et on la fait bouillir avec du fer (par exemple, des clous connus sous le nom de pointes de Paris), qui le réduit à l'état de chlorure; on opère ensuite comme précédemment.

« Si l'on opère avec un alliage renfermant seulement 20 pour 100 de plomb, l'acide chlorhydrique le dissout encore bien; au delà, il ne l'attaquerait qu'imparfaitement; mais, comme l'eau régale n'agit qu'avec peine sur les composés de plomb, il faut alors dissoudre l'alliage dans l'acide nitrique, faire évaporer pour chasser l'excès d'acide, traiter par l'acide chlorhydrique et le fer.

« L'acide stannique, surtout quand il n'a pas été dissous, se transforme facilement en chlorure, en présence d'un excès d'acide chlorhydrique et de fer, de sorte qu'on ramène l'essai à ce qu'il était quand le produit était immédiatement attaquable par l'acide chlorhydrique.

« Quand le composé à analyser renferme l'un des métaux suivants : arsenic, antimoine, bismuth, cuivre, plomb ou mercure, le fer le précipite et ramène encore l'essai à celui d'une substance stanneuse.

« Pour précipiter tout le cuivre et ne pas laisser dans la liqueur du chlorure de ce métal, il faut un excès considérable d'acide chlorhydrique et une ébullition assez prolongée avec le fer.

« L'essai d'un sel d'étain peut être fait avec la même facilité, et si l'on opère sur un mélange d'un sel de protoxyde et d'un sel de peroxyde, ou sur les composés haloïdes correspondants, on peut en déterminer les proportions relatives, en faisant une première analyse sur la matière elle-même, et une seconde sur le produit bouilli avec de l'acide chlorhydrique et du fer.

« Si l'on veut parvenir à une plus grande approximation, l'emploi d'une dissolution d'iode *décime* le permet, ou bien, au lieu d'employer une pipette représentant 5 centièmes d'étain, on en emploie 4 = 2 décigrammes, ou, mieux encore, 10 = 5 décigrammes de métal; avec le litre de dissolution, il est alors possible de faire deux essais comparatifs. »

Le succès de cette méthode dépend de deux faits très-intéressants, qui ont été bien saisis et heureusement appliqués par M. Gaultier

de Claubry, il fallait que l'étain ne fût point précipité par le fer, et que le protosel de fer, qui séjourne dans les traitements précédents, demeurât aussi sans action sur la solution alcoolique d'iode. Le zinc aurait pu remplacer le fer, mais il précipite l'étain qu'il faut ensuite dissoudre.

La dissolution alcoolique d'iode se modifie après quelque temps; avant de s'en servir, on l'essaye avec une dissolution de 1 gramme d'étain, étendue de manière à former 1 litre.

On comprend que, d'une manière réciproque, la solution stannique permet de suivre la conversion de l'iode en acide hydriodique au sein de l'alcool.

Si la dissolution d'étain renfermait un arsénite, un sulfite, un hyposulfite, un phosphite ou un hypophosphite, il faudrait d'abord oxyder le tout par le chlore ou l'acide nitrique. On réduirait ensuite l'étain à l'état de protochlorure à l'aide du fer.

121. — Dosage du plomb par la voie humide; par M. Flores Domonte (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 835).

L'auteur dissout le plomb dans un acide, traite la liqueur par un excès de potasse, et précipite ensuite le métal à l'état de sulfure par une liqueur titrée de sulfure de sodium.

On opère à chaud, et le terme de la réaction se manifeste au moment où le précipité noir cesse de se former.

M. Domonte établit la proportion de sulfure sodique de manière que 90 centimètres cubes de cette liqueur normale précipitent environ 1 gramme de plomb.

Il serait inutile d'entrer dans de plus grands détails : tous ces dosages par voie humide ont une marche uniforme qui se modifie à peine par la nature de l'élément qu'on dose.

L'auteur fait remarquer que la présence du cuivre exige deux opérations : dans la première, on dose le cuivre suivant la marche qu'adopte M. Pelouze; dans la seconde, on fait en même temps le dosage des deux métaux et l'on retranche alors la proportion de cuivre.

Le bismuth complique les résultats et se confond avec le plomb.

122. — Mémoire sur un nouveau mode de dosage du cuivre par M. Pelouze (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 426 et t. XVII, p. 393). — **Observations relatives au mémoire de M. Pe-**

louze sur le dosage du cuivre; par M. Mialhe (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 260). — **Remarques sur la réclamation de M. Mialhe;** par M. Pelouze (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 262). — **Moyen rapide et très-approximatif de doser le cuivre en se servant d'un colorimètre;** par M. Jacquelain (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 945). — **Détermination instantanée du cuivre dans les analyses quantitatives des dissolutions cuivriques pures;** par M. Casaseca (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 948). — **Remarques à l'occasion du mémoire de M. Pelouze sur un nouveau mode de dosage du cuivre;** par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1010). — **Notes sur la composition des monnaies de cuivre en circulation et sur le parti qu'on pourrait en tirer en cas de refonte, pour la fabrication d'une monnaie de bronze;** par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 61). — **Remarques à l'occasion de la note de M. Dumas;** par M. Pelouze (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 72).

Voici comment M. Pelouze expose le procédé qu'il emploie : « On dissout 1 gramme de cuivre bien pur dans 7 à 8 centimètres cubes d'acide nitrique du commerce, on étend la dissolution d'un peu d'eau, et l'on y verse un excès d'ammoniaque (20 à 25 centimètres cubes). On a de la sorte une dissolution d'un bleu très-intense.

« D'un autre côté, on dissout dans l'eau du sulfure de sodium (cette dissolution peut varier de titre sans aucun inconvénient; on en mettra, par exemple, 110 grammes dans 1 litre d'eau distillée), on l'introduit dans une burette graduée et divisée en dixièmes de centimètre cube, on porte la liqueur ammoniacale à l'ébullition, et l'on y ajoute peu à peu la liqueur sulfureuse. On supposera qu'il en ait fallu 31 centimètres cubes pour décolorer 1 gramme de cuivre, et on aura ainsi une liqueur normale d'un titre connu.

« On dissout ensuite, dans l'acide nitrique ou dans l'eau régale, un poids connu, par exemple $1^{gr},100$ de l'alliage qu'il s'agit d'analyser; on sursature la dissolution avec de l'ammoniaque, on la porte à l'ébullition, et l'on y verse, jusqu'à décoloration, la liqueur précédemment titrée de sulfure de sodium, en ayant soin d'ajouter de temps en temps de l'ammoniaque étendue, afin de remplacer celle qui s'évapore. L'affaiblissement de la teinte bleue indique facilement à l'opérateur que la fin de l'expérience est plus ou moins prochaine,

et il a soin de verser goutte à goutte les dernières portions de sulfure.

« Quand il juge que l'opération est finie, il lit sur la burette le nombre de divisions qu'il a fallu employer pour la décoloration. S'il lui en a fallu 31, c'est qu'il y a dans $1^{gr},100$ de l'alliage 1 gramme de cuivre ; et s'il en a employé 24,8 en divisant ce nombre par 31 et le quotient par 1,100, on a $\frac{727}{1000}$ pour le titre de l'alliage, etc, (1).

« Ce mode d'opérer suffit dans la plupart des cas, il ne comporte pas une erreur de plus de 5 à 6 millièmes; mais on arrive à une exactitude plus grande encore, en achevant la décoloration de la liqueur bleue avec une dissolution très-faible de sulfure, avec une liqueur renfermant, par exemple, par centimètres cubes, la quantité de sulfure nécessaire pour précipiter 2 milligrammes de cuivre. A cet égard, j'ai suivi les instructions recommandées par M. Gay-Lussac, pour l'analyse des alliages d'argent par la voie humide, et je dois déclarer que j'ai beaucoup emprunté à mon illustre maître. »

L'étain, le zinc, le cadmium, le plomb, l'antimoine, le fer, l'arsenic, le bismuth, ne gênent point dans l'application de ce procédé; l'argent doit être préalablement précipité à l'état de chlorure, et son élimination se fait ainsi sans difficulté; mais le cobalt et le nickel accompagnant le cuivre dans toutes les réactions précédentes, comptent comme lui, et leur présence rend le procédé inapplicable.

L'étain introduit aussi quelques inconvénients; il s'oppose à la transparence de la liqueur et ne permet pas de juger de la fin de la décoloration. Mais M. Pelouze a remédié à cet obstacle, en ajoutant à la solution de cuivre une solution de nitrate de plomb. Il suffit, pour l'éclaircissement de la liqueur, d'ajouter 1 centimètre cube de dissolution renfermant 1 décigramme de plomb. Il se fait un stannate de plomb, lourd et facile à rassembler.

M. Pelouze a remarqué, dans cette réaction des sulfures alcalins

(1) La liqueur ammoniacale dans laquelle on vient de précipiter le cuivre, ne reste incolore que peu de temps; elle bleuit peu à peu, parce que le sulfure de cuivre absorbe de l'oxygène et se transforme en sulfate. Pour éviter cette oxydation et la coloration qui en est la suite, il faut détacher avec un filet d'eau ammoniacale les faibles quantités de précipité qui adhèrent à la paroi du matras, au-dessus de la couche de liquide. Le sulfure se rassemble tout entier au fond du vase, et séparé de l'air par le liquide qui le surnage, il ne s'oxyde qu'avec une extrême lenteur.

sur les solutions chaudes de cuivre, que le précipité consistait en oxysulfure, et non en sulfure de cuivre. L'oxysulfure ainsi produit a pour formule CuS, 5CuO. Ce composé a une telle tendance à se produire, qu'il se forme encore, lorsqu'on fait bouillir du bisulfure de cuivre bien lavé avec du sulfate de cuivre. Le sulfure enlève ainsi l'oxyde à l'acide sulfurique; il ne reste, après la réaction, que de l'acide sulfurique libre et pur.

L'addition d'ammoniaque soustrait le nitrate de cuivre à l'action que les sulfites, les hyposulfites, les sulfhyposulfates exercent sur les sels de ce métal. C'est là une indication certaine de la nécessité de tenir, pendant toute l'opération, l'ammoniaque en excès. Mais il en résulte que la présence de ces différents composés du soufre ne peut pas influencer la réaction du sulfure de sodium. La dissolution du sulfure alcalin ne s'altère d'ailleurs que fort lentement au contact de l'air.

Dans un second mémoire, M. Pelouze a signalé de nouvelles difficultés inhérentes à l'emploi de son procédé : il faut éviter d'opérer à une température très-basse ou a une température très-élevée, sous peine de tomber dans des réactions propres à l'oxysulfure précédemment indiqué, réactions qui jetteraient la perturbation dans le résultat. La température favorable se trouve entre 60 et 80 degrés; l'addition de l'ammoniaque sur un liquide bouillant permet de se maintenir facilement à ce terme.

M. Pelouze entre ensuite dans de longs détails sur l'emploi du nouveau mode de dosage; il indique 1° la préparation du sulfure alcalin; 2° la manière de reconnaître la pureté du cuivre qui sert à composer la liqueur normale; 3° la manière de titrer la dissolution du sulfure; 4° le mode d'analyse des alliages; 5° celui des sels de cuivre, et particulièrement des sulfates; 6° celui des minerais de cuivre. Il termine par un examen analytique des monnaies de cuivre et de bronze, ainsi que de plusieurs médailles.

Nous renvoyons, pour ces différentes particularités, au mémoire original.

M. Pelouze résume ses recherches sur les monnaies en indiquant pour l'alliage la proportion de 96 à 98 pour 100 de cuivre. Il divise ensuite les médailles et monnaies romaines en trois classes.

La première classe, assez nombreuse, renferme les monnaies et les médailles en cuivre rouge.

La seconde classe se compose des monnaies et médailles où le

cuivre est allié à l'étain : la proportion minimum d'étain étant 4 pour 100, et la proportion maximum 20 pour 100.

La troisième classe comprend les monnaies de composition analogue à celle du laiton. Il n'est pas rare d'y rencontrer un peu d'étain, de fer, et même de plomb. Une médaille contenait une quantité notable de cadmium. La proportion de zinc s'élève le plus ordinairement à 15 ou 16 pour 100.

M. Mialhe avait employé depuis plusieurs années les sulfures alcalins en solution normale, pour le dosage du mercure; il a cru devoir élever une réclamation au sujet de la communication de M. Pelouze, qui s'est servi, il est vrai, de la même méthode, mais dont le procédé est essentiellement distinct.

M. Casaseca a proposé de reconnaître la proportion du cuivre, en dissolvant le composé de cuivre dans un acide, sursaturant la dissolution par l'ammoniaque, et comparant la teinte fournie par cette dissolution à celle que donne un poids connu de cuivre pur également converti en sel ammoniocuprique. M. Jacquelain a eu la même pensée et en a donné communication à l'Académie des sciences le même jour que M. Casaseca. Mais, tandis que ce dernier s'est borné à énoncer le fait général, M. Jacquelain a renfermé dans sa note des détails suffisants pour l'exécution du moyen qu'il propose.

M. Jacquelain prépare d'abord trois tubes dont un seul est gradué, mais qui ont tous trois un égal diamètre, extérieur et intérieur, dans une longueur de 5 centimètres à partir du fond. Il pèse $0^{gr},5$ de cuivre pur, le dissout dans l'acide nitrique faible, ajoute à la dissolution un léger excès d'ammoniaque, puis complète avec de l'eau distillée, de manière à produire un litre de dissolution à 10 degrés.

On filtre ensuite la liqueur pour la distribuer par 5 centimètres cubes, dans l'un des tubes exactement jaugés au volume de 5 centimètres cubes. Ce tube étant essuyé vers le haut, on le scelle aussitôt à la lampe d'émailleur, en sorte que cette solution bleue, qui ne pourra plus varier, demeurera un terme constant de comparaison, et évitera la préparation d'une liqueur d'essai.

Lorsqu'on veut déterminer la proportion du cuivre contenu dans un minerai ou dans un alliage, on pèse la substance à analyser, on la dissout avec addition d'ammoniaque, puis on y verse de l'eau en proportion telle que cette solution soit plus foncée que la liqueur

de comparaison. Cette dissolution est exactement jaugée, puis on en introduit 5 centimètres cubes dans le tube gradué; on verse enfin, avec une burette graduée, assez d'eau pour que la teinte soit égalisée avec la teinte qui sert de type, et l'on tient exactement compte de cette quantité d'eau.

Le poids du cuivre se trouve directement proportionnel au volume total de la dissolution délayée jusqu'à uniformité de nuance.

Ce nouveau moyen d'analyse fait connaître le poids du cuivre à trois millièmes près. Il embrasse tous les cas auxquels s'applique le procédé de M. Pelouze, plus les exceptions rapportées dans le mémoire, sauf celle du cobalt.

Quant au nickel, il gêne un peu lorsque sa proportion est trop grande par rapport au cuivre.

Pour perfectionner la comparaison des nuances, et se rendre indépendant de l'inégale sensibilité des yeux, on applique les deux tubes devant une feuille de papier à lettre bien homogène, on les place entre l'œil et la lumière diffuse, et l'on se sert, à la manière d'un oculaire, d'un verre plan teint en bleu et fixé à un écran percé d'un trou circulaire de 2 millimètres.

Ce verre bleu offre le double avantage de foncer également les nuances qu'il s'agit de comparer.

La question de composition des monnaies abordée par M. Pelouze, à la fin de son deuxième mémoire, a amené M. Dumas à rappeler un travail considérable, exécuté depuis huit ans par une commission chargée de préparer les bases d'une refonte du cuivre et du billon en circulation, et de fixer le choix d'une monnaie propre à les remplacer. Cette commission, dont M. Dumas a fait partie, a discuté longuement, et résolu autant qu'elle le pouvait, par voie expérimentale, la question que soulève M. Pelouze. Cette communication de M. Dumas est remplie de détails curieux qu'il serait difficile d'extraire, et que résume l'insertion faite aux *Comptes rendus*.

Sous le rapport de la composition générale des alliages, M. Dumas est disposé à croire, d'après l'état actuel des sous frappés à titre d'essai, il y a six ou sept années, qu'il serait plus convenable, au lieu d'adopter le titre de 96 pour 100, proposé en 1839 par la commission, et que M. Pelouze regarde comme le meilleur, de se rapprocher du titre de 94 pour 100 de cuivre et même de l'atteindre à la faveur de l'introduction du zinc à faible dose, en concurrence avec l'étain.

123. — Note sur un moyen d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans l'essai d'argent par le procédé de la voie humide; par M. Levol (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 504). — **Essai de l'argent contenant du mercure;** par M. Gay-Lussac (*Idem.*, t. XVII, p. 232).

La présence du mercure dans l'argent soumis à l'essai par la méthode de M. Gay-Lussac, trouble l'exactitude, et jusqu'ici, on n'indiquait aucun moyen de sortir de cette difficulté analytique, très-rare, il faut le dire. M. Levol a obvié à cet inconvénient par un moyen qu'il décrit ainsi :

La prise d'essai étant dissoute à l'ordinaire dans 5 centimètres cubes d'acide nitrique marquant 32 degrés à l'aréomètre de Baumé, on sursature la dissolution au moyen de 25 centimètres cubes d'ammoniaque caustique, on ajoute ensuite la liqueur normale, puis on sursature l'excès d'ammoniaque par 20 centimètres cubes d'acide acétique, et on continue l'opération comme de coutume.

A l'aide de cette légère modification, faite, pour ce cas exceptionnel seulement, au procédé de M. Gay-Lussac, on peut arriver à titrer exactement par la voie humide, en présence ou en l'absence du cuivre, de l'argent qui contient 100 millièmes de mercure, c'est-à-dire $\frac{1}{10}$ de son poids, quantité très-supérieure assurément à celle qui pourrait se rencontrer accidentellement dans les lingots du commerce. Les liqueurs s'éclaircissent suffisamment par simple agitation, et le précipité se colore à la lumière, comme en l'absence du mercure.

M. Gay-Lussac, que cette modification devait intéresser, en a d'abord confirmé l'exactitude ; mais il l'a en même temps simplifiée. Il a d'abord ajouté à la dissolution nitrique de l'argent, l'ammoniaque et l'acide acétique réunis ensemble, mais en quantité suffisante pour saturer l'acide nitrique, tant celui combiné avec l'argent que celui qui restait à l'état de liberté.

10 grammes d'acétate d'ammoniaque ont ainsi été ajoutés avec un peu d'eau à l'argent dissous dans 5 centimètres d'acide nitrique à 32 degrés. Il s'est produit aussitôt un abondant magma d'acétate d'argent sur lequel on a versé une mesure normale de sel marin. L'essai terminé, le titre accusé par la synthèse a été retrouvé très-exactement, quoique, à l'exemple de M. Levol, on eût ajouté à l'argent jusqu'à 100 millièmes de mercure.

Désirant constater l'utilité de l'ammoniaque dans le procédé,

M. Gay-Lussac a remplacé l'acétate d'ammoniaque par l'acétate de soude, qu'il a employé en cristaux dans la proportion de 10 grammes. Le titre en argent a encore été trouvé très-exactement; le chlorure d'argent a parfaitement bleui à la lumière, et le mercure a été reconnu sans peine dans la liqueur surnageante.

Enfin, pour savoir si l'excès d'acide n'était pas nécessaire pour maintenir le mercure en dissolution, on a préparé deux essais, auxquels on a ajouté la dissolution normale de sel marin, puis on a dissous chaque chlorure d'argent par l'ammoniaque. Mais alors on a opéré la saturation de l'alcali, dans l'un des essais, avec de l'acide nitrique, et dans l'autre, avec de l'acide acétique, de manière à n'avoir qu'une faible réaction acide, sensible seulement au papier bleu de tournesol. L'essai continué a donné un titre exact pour l'essai où la neutralisation avait été faite avec l'acide acétique ; mais, pour celui où elle avait été opérée avec l'acide nitrique, il y a eu surcharge de 8 millièmes sur 20 de mercure qui avaient été employés. Il y a donc 12 millièmes de mercure qui auraient été retenus en dissolution, et peut-être eût-on conservé les 20 si la neutralisation eût été plus rigoureusement exacte, relativement à une aussi petite quantité de mercure.

Quoi qu'il en soit, et sans s'être attaché, faute de temps suffisant, à établir la véritable théorie du procédé, M. Gay-Lussac se borne à dire, sous le point de vue pratique, qu'il ne faut pas laisser d'acide minéral libre dans la dissolution d'argent, et qu'il doit être entièrement saturé par l'acétate de soude.

124. — Moyen de reconnaître la quantité d'or ou d'argent que l'on emploie dans la dorure et l'argenture galvaniques; par M. le duc Maximilien de Leuchtenberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 363).

On titre d'abord la dissolution qu'on met en œuvre pour la dorure, et, pour cela, on en mesure 1 décilitre qu'on évapore à siccité : on pèse la masse sèche et on en retire 2 grammes qui sont introduits dans un creuset de platine; sur ce résidu, on verse de l'acide sulfurique et l'on chauffe modérément sur la lampe à alcool. Lorsque les vapeurs d'acide prussique et d'acide hydrochlorique, dont il faut se préserver avec soin, ont été expulsées, on calcine au rouge; on a alors du sulfate de potasse mélangé à l'or métallique. Le sulfate est enlevé par des lavages à l'eau distillée; l'or est ensuite bien desséché et pesé.

Lorsque le bain a servi et qu'on veut en connaître l'état, on répète une opération semblable à la première.

Il est inutile d'ajouter que, par un calcul de proportion, on établit la quantité d'or qui existe dans le bain avant toute opération, puis celle qui s'y trouve à tout autre moment de son service.

Pour titrer l'argent destiné à l'argenture, on opère comme précédemment et sans agir aussi sur plus de 2 grammes de résidu. La calcination suffit pour réduire l'argent, qui se sépare sous forme spongieuse et qu'on débarrasse par le lavage des sels solubles au milieu desquels il se trouve.

On peut opérer pour l'argent dans un creuset de porcelaine, sans redouter une perte sensible. Les creusets d'argile s'incrusteraient au contraire d'une quantité appréciable d'argent métallique.

125. — Sur les solutions de sulfate de cuivre employées à la galvanoplastie; par M. le duc Maximilien de Leuchtenberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 312).

Le duc de Leuchtenberg a recherché, pour le dosage du cuivre contenu dans les liqueurs acides où se font les dépôts galvanoplastiques, une méthode expéditive, ainsi qu'il l'a fait déjà pour l'or et l'argent.

On compose les bains en employant une solution aqueuse de sulfate de cuivre d'une densité de 1,161 (20° Baumé), que l'on additionne ensuite d'acide sulfurique à 66°, de manière à lui donner une densité de 1,18 (22° Baumé). Comme la précipitation du cuivre affaiblit la densité du bain et augmente la proportion de l'acide, pour ramener la liqueur à la densité et à la saturation normales, M. le duc de Leuchtenberg dose l'acide sulfurique à l'aide de la méthode de M. Gay-Lussac, et combinant cette donnée à celle qu'il tire de la densité, il en déduit la quantité de sulfate de cuivre qu'il faut ajouter pour revenir au bain normal.

Le procédé de M. Pelouze pour le dosage du cuivre a présenté des inconvénients par la prompte altération du liquide normal. La précipitation de l'acide sulfurique par le chlorure de barium a été faite suivant les indications générales de M. Gay-Lussac. Il a seulement semblé utile d'agir à chaud plutôt qu'à froid. Il a été aussi préférable d'agir sur des liqueurs assez concentrées; autrement la séparation du sulfate de baryte se fait lentement.

126. — Méthode pour retrouver l'or des solutions d'or et de cyanure de potassium qui ont servi dans la galvanoplastie; par M. R. Boettger (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 317).

Aux méthodes actuelles, dans lesquelles le résidu fortement acidulé est traité par le zinc ou le gaz hydrogène sulfuré, M. Boettger propose de substituer le procédé suivant comme le plus efficace, le moins coûteux et le plus sûr. Mais il ne faut pas oublier que ce procédé n'est praticable que dans le cas où l'on s'est servi de cyanure de potassium.

On évapore le liquide à feu nu, on pulvérise le résidu bien sec et le mélange avec un volume égal de litharge également pulvérisée. Le tout déposé dans un creuset de Hesse et recouvert d'une plaque en terre cuite, est chauffé au rouge dans un fourneau à houille ordinaire. Après refroidissement, on casse le creuset; la masse métallique d'or et de plomb s'est réunie en un seul morceau qu'à l'aide du marteau on sépare de l'enveloppe saline (ordinairement du cyanate de potasse). On traite alors à chaud par l'acide nitrique pur de 1,2 pour 100. Cet acide dissout le plomb, tandis que l'or reste en masse poreuse jaune brun.

Cette méthode se trouve recommandée par MM. R. Redtel et Hessenberg (T. XXXVIII, p. 169 et 255 du même journal) non-seulement comme la plus sûre, mais comme la plus simple et la plus facile.

M. Elsner, en outre (T. XXXVII, p. 447), lui donnant également sa pleine approbation, fait observer que si l'on a doré des objets d'argent ou de cuivre, etc., ce qui peut s'être dissous de ces divers métaux se retrouvera dans le résidu.

127. — Sur le cuivrage du fer et du zinc, sans l'emploi du cyanure de potassium; par MM. Elsner et Philipp (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIII, p. 326).

Le cuivrage du fer (fonte ou fer doux) se fait avec les préparations suivantes :

1° Chlorure de potassium, de sodium ou même de calcium, avec addition d'ammoniaque;

2° Mélange de sulfate de cuivre, sel marin et ammoniaque libre;

3° Tartrate neutre de potasse, rendu alcalin par de la potasse ou du carbonate de potasse.

Le cuivrage du zinc ne réussit bien qu'avec le tartrate de potasse alcalin.

Une condition essentielle d'une bonne réussite, c'est l'emploi d'un courant électrique extrêmement faible.

Voici la manière dont on opère :

On dissout 1 partie de sel (tartrate de potasse) dans environ 10 à 13 parties d'eau de pluie; on filtre, et on place la solution dans un vase en terre cuite d'une forme convenable. Au pôle positif d'une faible pile de Daniell, on attache une plaque de cuivre, et au pôle négatif l'objet à cuivrer parfaitement décapé et plongeant entièrement dans le liquide. On remarque au bout de peu de temps que la liqueur qui était incolore se colore de plus en plus en bleu; la plaque de cuivre du pôle positif est peu à peu rongée et dissoute, tandis que l'objet placé au pôle négatif se recouvre d'une couche de cuivre métallique dont la couleur est d'un rouge de brique mat lorsqu'on a fait usage de chlorures alcalins, et d'un rouge mat lorsqu'on a employé le tartrate de potasse.

Lorsqu'un sel basique vert se dépose sur la plaque de cuivre, il faut l'enlever au moyen d'un peu d'ammoniaque caustique, pour que le liquide soit toujours en contact avec une surface de cuivre brillante. Il est avantageux d'opérer à la température ordinaire, de 15 à 20 degrés. Un courant trop énergique détermine un dépôt brun sale, très-peu adhérent, et qu'il faut enlever lorsqu'il a commencé à se former.

Lorsque le cuivre déposé forme une couche assez épaisse, on sort l'objet cuivré de la liqueur, et on le nettoie en le frottant avec de la sciure de bois. Par l'action de la brosse et du brunissoir, il reçoit un poli brillant qui résiste bien aux influences atmosphériques, pourvu que la couche de cuivre ait une épaisseur suffisante.

Les objets en zinc se cuivrent plus difficilement que ceux en fer, et il faut opérer avec du zinc assez pur. Du zinc dont la surface est tachetée ne se cuivre jamais d'une manière uniforme, et les endroits défectueux se couvrent plus tard de taches blanches résultant de l'oxydation.

Pour bronzer les objets cuivrés, on les expose pendant quelque temps à une atmosphère très-peu chargée d'hydrogène sulfuré, par exemple en les plaçant au-dessus de vases contenant une solution de sulfures alcalins.

On voit que ce procédé rentre dans les conditions générales que réclament les opérations galvanoplastiques, et qui sont :

1° Une solution métallique alcaline ;

2° Un courant d'une faible intensité.

On obtiendra une solution de cuivre alcaline en mélangeant un sel de cuivre quelconque, sulfate, chlorure, nitrate, acétate, etc., avec une matière organique fixe, telle que sucre, gomme, dextrine, acide malique, acide citrique, acide tartrique, et en sursaturant ensuite par la potasse et la soude caustique.

128. — Analyse d'un bronze antique ; par M. Knapp (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LVIII, p. 104).

Ce bronze est celui d'une hache d'armes celtique trouvée dans le nord du pays de Galles, semblable à celle trouvée près de Giessen et analysée par M. Fresenius (voir *Annuaire de Chimie,* 1846, p. 238).

Il est probable qu'elle a été préservée de l'oxydation par les débris végétaux au milieu desquels elle a été trouvée, car elle fut retirée de la tourbe.

L'analyse quantitative de ce bronze donna :

	I.		II.	M. Fresenius avait trouvé dans son analyse :
Cuivre.....	78,92	.....	—	 92,65
Étain.....	9,51	.....	9,30	 6,73
Plomb.....	6,18	.....	—	 0,69
Nickel.....	2,83	avec trace de zinc.	—	 0,31
Fer	1,96	.....	—	 0,28
	99,40			100,66

La couleur est jaune fauve, et les parties limées ne laissèrent voir aucune trace de plomb ; ce qui est assez étonnant vu la grande quantité que la masse en contient.

129. — Notices chimiques sur la composition des miroirs ; par M. Michaelis (*Archiv der Pharmacie,* t. CVII, p. 131).

Quelle est la cause des différences qu'offrent les miroirs, soit dans la couleur des images, soit dans la forme de celles-ci, et dans quels rapports sont ces différences avec la composition du verre et celle

de l'étamage ? A ces questions, M. Michaelis apporte les résultats analytiques qui suivent :

I. Images pales très-claires.

Verre.

Potasse	8,75
Soude	1,04
Oxyde de plomb	29,62
Silice	59,81
Perte	0,88
	100,10

Étamage après séparation du mercure.

Étain	77,92
Zinc et traces de plomb	20,81
Perte	1,27
	100,00

II. Images assombries.

Verre.

Potasse	14,2
Soude	2,1
Chaux	6,9
Alumine	0,8
Oxyde de manganèse	0,3
Oxyde de fer	0,6
Silice	73,7
Perte	1,4
	100,0

Étamage après séparation du mercure.

Étain	82,9
Bismuth, trace d'arsenic	8,2
Plomb	7,8
Perte	1,1
	100,0

III. Images tirant sur le vert.

Verre.

Potasse	14,1
Soude	3,7
Oxyde de plomb	31,8
Silice	48,6
Perte	0,8
	99,0

Étamage après séparation du mercure.

Étain	86,5
Plomb	12,6
Perte	0,9
	100,0

IV. Tirant fortement sur le vert gris, images presque livides.

Verre.

Potasse	21,42
Soude	2,51
Chaux	8,11
Oxyde de fer	1,40
Oxyde de manganèse	0,80
Silice	64,73
Perte	1,03
	100,00

Étamage après séparation du mercure.

Étain	58,00
Plomb, trace d'arsenic	40,4
Perte	1,6
	100,0

V. Clair, dispersant fortement la lumière, tirant sur le rouge cuivre.

Verre.

Chaux	6,3
Soude	17,2
	23,5

Report...	23,5
Alumine	2,5
Oxyde de manganèse	0,9
Oxyde de fer	0,2
Silice	72,0
Perte	0,9
	100,0

Étamage après séparation du mercure.

Étain	95,4
Plomb	3,9
Perte	0,7
	100,0

VI. Images claires tirant sur le cramoisi.

Verre.

Potasse	8,9
Oxyde de fer	0,6
Oxyde de manganèse	0,9
Oxyde de plomb	27,4
Silice	61,3
Perte	0,9
	100,0

Étamage après séparation du mercure.

Étain	73,3
Plomb	26,0
Perte	0,7
	100,0

VII. Images parfaitement claires et pures.

Verre.

Chaux	8,1
Soude	19,3
Alumine	1,6
	29,0

Report...	29,0
Oxyde de manganèse.....	1,3
Silice.....	69,1
Perte.....	0,6
	100,0

Étamage après séparation du mercure.

Zinc.....	1,14
Plomb.....	13,90
Étain.....	84,20
Perte.....	0,76
	100,00

Tous ces miroirs avaient au plus deux ans de fabrication. M. Michaelis n'a pu nulle part découvrir de cuivre.

130. — Note sur les nickels répandus dans le commerce ; par M. J. L. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 596).

Premier échantillon de nickel, dit d'Allemagne.

Nickel.....	56,25
Cuivre.....	27,50
Fer.....	12,55
Résidu siliceux.....	3,70
	100,00

Deuxième échantillon de nickel, dit d'Allemagne.

Nickel.....	54,6
Cuivre.....	30,1
Fer.....	11,3
Traces d'arsenic.	
Résidu siliceux.....	4,0
	100,0

Troisième échantillon de nickel, dit de fabrication anglaise.

Nickel.....	73,3
Cobalt.....	22,1
	95,4

Report...	95,4
Fer	1,6
Traces de cuivre.	
Alumine	2,5
Silice	0,5
	100,0

131. — Sur la dévitrification du verre; par M. Félix Leblanc (*L'Institut*, n° 626, p. 462).

Dans un travail qui sera sans doute développé plus tard, M. Leblanc annonce que la partie vitreuse d'un verre provenant de la manufacture des glaces de Cirey présentait une composition notablement différente de la partie dévitrifiée du même verre. En adoptant pour la silice la formule SiO, les cristaux dévitrifiés auraient pour formule :

$$3SiO + 2(CaO, NaO).$$

132. — Sur la composition de quelques verres fabriqués en Bohême; par M. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 547).

On sait que le verre fin de Bohême diffère de notre cristal, en ce que ce dernier contient 30 à 35 pour 100 d'oxyde de plomb, tandis que le verre de Bohême n'en contient pas. La composition du verre blanc de Bohême paraît varier assez peu dans les nombreuses fabriques de ce pays. M. Péligot a analysé dans ces derniers temps et en 1837, dans le laboratoire de M. Dumas, divers échantillons de verre parfaitement pur et incolore; ils ont tous fourni, à très-peu près, les mêmes résultats. Leur composition est représentée par les nombres suivants :

Silice	76
Potasse	15
Chaux	8
Alumine	1
	100

Verre agate. — Les Bohêmes fabriquent depuis plusieurs années une variété de verre demi-opaque qui offre l'éclat ou la translucidité

de l'agate ou du quartz hyalin, sans présenter les reflets rougeâtres du verre opale fait avec le phosphate de chaux. La composition de ce verre, qu'on désigne aussi sous le nom de *verre pâte de riz*, est remarquable : c'est un silicate simple, dont la demi-opacité est due à une vitrification incomplète qui a laissé des grains de quartz non fondus interposés dans la masse.

Il contient :

Silice	80,9
Potasse	17,6
Alumine et traces d'oxyde de fer	0,8
Chaux	0,7
	100,0

Ce verre n'attire point l'humidité de l'air ; l'eau bouillante ne l'attaque même point à l'aide d'une ébullition prolongée, ainsi que cela semblerait devoir résulter de sa composition. Il diffère du verre soluble dont M. Fuchs, de Munich, a proposé l'emploi pour ôter aux bois et aux tissus leur inflammabilité, en ce qu'il contient environ 10 pour 100 de silice de plus que ce dernier verre.

Aventurine artificielle. — Un échantillon de ce curieux produit, qui venait des fabriques de Bigaglia, à Murano et à Venise, a donné les résultats suivants :

Silice	67,7
Chaux	8,9
Sesquioxyde de fer	3,5
Oxyde d'étain	2,3
Cuivre métallique	3,9
Oxyde de plomb	1,1
Potasse	5,5
Soude	7,1
	100,0

Ce verre contient en outre des traces d'alumine, de magnésie et d'acide phosphorique ou d'acide borique.

La composition de l'aventurine de Venise diffère beaucoup, comme on voit, de celle que doit présenter le verre que MM. Frémy et Clémandot ont obtenu en fondant un mélange de 300 parties de verre pilé, 40 parties de protoxyde de cuivre et 80 parties d'oxyde

de fer des battitures. Ce verre contiendrait au moins 20 pour 100 d'oxyde de fer et 8 à 9 pour 100 de cuivre et d'oxyde de cuivre ; aussi il offre une opacité et une couleur foncée que n'ont point les produits vénitiens.

Verre à glaces soufflées. — La fabrication des glaces coulées n'existe pas en Allemagne. Toutes les glaces sont d'abord soufflées en forme de manchons, puis étendues dans un four particulier disposé à peu près comme celui qui sert à étendre le verre à vitre ; elles sont enfin polies par les procédés ordinaires.

L'analyse d'un échantillon recueilli dans une fabrique de glaces de la Bohême a donné les nombres suivants :

Silice	67,7
Chaux	9,9
Alumine	1,4
Potasse	21,0
	100,0

Ce verre est parfaitement affiné ; sa nuance est bonne, quoique un peu jaunâtre.

133. — Analyse du rubis artificiel de Venise (verre de rubis, rubinglas) ; par M. R. Boehme (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 333).

Le verre dont l'analyse suit est celui qu'on emploie pour la peinture sur émail, et paraît provenir d'une fabrique de Vienne. Il se distingue par sa grande fusibilité et la faculté qu'il possède de ne pas changer de couleur par la fusion.

Or	0,0492
Oxyde d'étain	0,69
Oxyde de fer	2,20
Oxyde de plomb	22,93
Magnésie	0,50
Chaux	3,80
Soude	5,796
Potasse	6,70
Silice	58,98
Arsenic	traces
	101,6452

La note de M. Boehme contient quelques détails sur la marche suivie dans cette analyse. Nous y renvoyons.

134.—Analyses de plusieurs espèces de fiel de verre; par M. Girardin (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 99).

On sait qu'on donne le nom de *fiel de verre* à des matières salines, notamment à des sulfates alcalins qui se séparent de la pâte du verre à une température élevée, et qui viennent former à sa surface une couche liquide qu'on enlève avec des poches. C'est surtout dans la fabrication du verre à bouteille que ce produit est formé en plus grande quantité, parce qu'on emploie des matières moins pures, et entre autres des soudes brutes de varech.

Ce *fiel de verre* est utilisé comme fondant en docimasie et dans certaines industries métalliques. Depuis quelque temps on a essayé, dans plusieurs verreries, à le faire servir de nouveau à la fabrication du verre, en le mélangeant, en certaines proportions, avec les autres matières premières ; il remplace alors une quantité correspondante de sulfate de soude.

Trois de ces échantillons ont été analysés par M. Girardin.

I. L'un des échantillons portait le nom de *fiel de verre à vitre ;* il était en masses compactes, d'un blanc sale, à cassure unie et serrée, d'une très-grande dureté. Abandonné pendant plusieurs mois dans un air humide, il s'effleurit superficiellement, et les morceaux se fendirent en différents sens, en devenant blancs et friables sur les joints de fracture.

Voici la composition que M. Girardin lui a trouvée :

Eau	1,65
Sulfate de soude	83,32
Sulfate de chaux	10,35
Sel marin	1,43
Carbonate de soude	traces
Matières insolubles	3,25
	100,00

La matière insoluble consistait en silicates de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer, avec des traces de sable.

II. Un second échantillon, étiqueté *fiel de verre à gobeleterie*, était en plaques peu épaisses, à tissu compacte et dur, d'un blanc

jaunâtre. Il s'effleurit comme le précédent, au bout de quelques mois de séjour dans un air humide.

Son analyse a donné :

Eau	0,10
Sulfate de soude	90,51
Sulfate de chaux	6,00
Sel marin	0,04
Matières insolubles	3,35
	100,00

Les matières insolubles étaient les mêmes que dans le précédent.

III. Le dernier échantillon, nommé *fiel de verre à bouteille*, était en gros morceaux, d'un blanc grisâtre, d'une texture très-dense et fort difficile à briser sous le pilon. On voyait dans la pâte de nombreux nodules de verre à bouteille. Il ne présenta que des traces d'efflorescence après plusieurs mois de séjour dans une atmosphère humide.

L'auteur lui a reconnu la composition suivante :

Eau	1,00
Sulfate de soude	55,92
Sulfate de chaux	25,11
Sel marin	0,20
Sel de potasse	traces
Matières insolubles	17,77
	100,00

Les matières insolubles consistent en verre, sable, silicates de fer, de chaux et d'alumine, avec des traces de phosphate de chaux.

135.—Note sur la production de l'aventurine artificielle; par MM. Frémy et Clémandot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 339). — **Même sujet;** par M. Marion-Bourguignon (*idem*, t. XXII, p. 438).

MM. Frémy et Clémandot pensaient que la fabrication de l'aventurine artificielle ne se faisait qu'à Venise et était tenue secrète. Ils avaient, dans cette conviction, essayé de reproduire l'aventurine de Venise, en chauffant un mélange de verre, de protoxyde de cuivre et d'oxyde de fer des battitures. Leurs échantillons étaient encore,

il est vrai, assez opaques, mais ils avaient l'espoir de présenter plus tard des produits plus satisfaisants.

M. Marion-Bourguignon a réclamé à cette occasion la priorité : « On a pu voir, dit-il, en 1834, à l'exposition des produits de l'industrie, un échantillon de nos aventurines. Cet échantillon, que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, ressemble beaucoup à l'aventurine de Venise; seulement, une grande partie des parcelles de cuivre, au lieu d'être à l'état cristallisé, ont dépassé, dans leur révivification, cet état de cristallisation, et se sont réunies en culots. »

M. Bourguignon ajoute que, pour cette sorte d'industrie, le problème à résoudre ne réside pas dans la composition de la pierre artificielle, composition depuis longtemps connue de tous les verriers, mais dans la détermination de certaines circonstances du procédé opératoire, circonstances qui décident de la bonne couleur de la pâte et de la dissémination uniforme des cristaux métalliques.

Relativement à ce dernier point, l'échantillon présenté par M. Marion lui-même n'est pas parfaitement satisfaisant, puisqu'une portion du cuivre révivifié s'est, comme il le déclare lui-même, réunie en petits culots.

136. — Outremer naturel et artificiel; par M. Brunner (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 541).

C'est une étude approfondie de l'outremer que M. Brunner a entreprise; il a d'abord fait l'examen chimique des matériaux qu'il devait employer : charbon, soufre, carbonate de soude, alumine et silice.

Le charbon de bois ordinaire, en poudre fine, convient très-bien; la fleur de soufre est propre aux premières calcinations; mais il faut employer pour la dernière du soufre distillé. Le carbonate de soude du commerce est purifié par cristallisation, puis déshydraté complétement et pulvérisé. L'alumine est prise dans l'alun de potasse calciné. On purifie l'alun en le faisant dissoudre, puis on le chauffe à peu près suivant la méthode adoptée dans les pharmacies. Cette opération est fort longue : lorsque l'alun a été calciné, on le pulvérise et le conserve à l'abri de l'air humide.

Quant à la silice, M. Brunner s'est servi d'un sable qu'on trouve dans le canton de Berne, près de Lengnau; son analyse a donné :

94,25	de silice,
3,03	d'alumine,
1,61	de chaux,
0,94	de peroxyde de fer,
0,17	perte.
100,00	

Voici maintenant les proportions du mélange :

Silice.....	70
Alun calciné.....	240
Charbon en poudre.....	48
Fleurs de soufre.....	144
Carbonate de soude anhydre...	240

Il faut que le mélange soit bien intime, et pour cela, toutes les substances pesées dans la proportion précédente et bien pulvérisées, sont longtemps agitées ensemble. C'est de cette partie de l'opération que dépend essentiellement le succès de la fabrication : M. Brunner y insiste beaucoup.

On introduit alors, dans un creuset de Hesse, autant de mélange qu'il en peut contenir ; on adapte le couvercle, on lute, puis on chauffe, en élevant de suite la température jusqu'au rouge modéré que l'on entretient durant une heure et demie ; il faut veiller à ce degré de température, et se garder de le dépasser. Lorsque le creuset est refroidi, il offre une masse médiocrement tassée, mélangée de teintes jaunes et verdâtres, rappelant l'aspect du foie de soufre, et occupant les $\frac{2}{5}$ du volume primitif. Si la masse était fondue, compacte et moins volumineuse, la chaleur aurait été trop forte.

On retire le produit du creuset refroidi ; on le lave ; il cède à l'eau du sulfure de sodium et laisse une poudre d'un bleu verdâtre. Les lavages sont continués, à l'eau froide et même à l'eau chaude, jusqu'à ce que l'eau de lavage n'ait plus d'odeur hépatique. Alors on sèche la poudre. Dans cet état, c'est une poudre légère, d'un gris de cendre, clair. On essaye si une petite portion, chauffée sur un morceau de porcelaine, bleuit lorsqu'on y jette un peu de soufre qui s'enflamme. Cette teinte est ordinairement très-faible après la première opération.

Le produit est alors mêlé à son poids de soufre, et à une fois et

demie son poids de carbonate de soude anhydre. On mélange avec les précautions précédemment indiquées ; on calcine de même. La masse se réduit un peu, mais moins que la première fois. On lave, on sèche de nouveau, et l'on réitère le même essai. La teinte bleue produite par la combustion est alors plus prononcée, et elle gagne encore après une troisième opération qui est ordinairement la dernière. L'épreuve par le soufre fournit une belle teinte bleue qui indique le terme des premières manipulations. Si le bleu n'était pas satisfaisant, il faudrait néanmoins continuer et passer à une quatrième calcination.

Le dernier traitement consiste à faire brûler le soufre au contact du produit des premières opérations. Pour cela, on pulvérise très-finement la masse, on la tamise, puis on la fait tomber sur une plaque de fonte, de manière à former une couche d'une ligne d'épaisseur environ ; la plaque a préalablement reçu une couche de soufre distillé et finement pulvérisé, et d'épaisseur à peu près égale à celle de la poudre qui la recouvre. On chauffe jusqu'à ce que le soufre s'enflamme. Il faut élever la température le moins possible, et n'arriver jamais au rouge trop vif.

Ce traitement au soufre se réitère trois ou quatre fois avec la même poudre, qu'on broie de nouveau chaque fois.

On finit par obtenir un produit léger, ayant presque l'aspect duveteux. On n'y remarque aucune trace de cristallisation.

Les quantités précédemment employées se réduisent à un poids de 160.

M. Brunner a déterminé la composition du produit avant et après la combustion en présence du soufre.

Avant l'action du soufre, l'analyse a fourni :

Silice	35,841
Alumine	27,821
Chaux	2,619
Oxyde de fer	2,475
Sodium	18,629
Soufre	5,193
Oxygène (comme perte)	7,422

100 parties de ce premier produit s'élèvent, après la combustion du soufre, à 110,16, qui renferment alors 12,811 de soufre.

En partant de ces données, et en admettant que les autres principes ne changent pas, on arrive à la composition suivante :

Silice	32,544
Alumine	25,255
Chaux	2,377
Oxyde de fer	2,246
Sodium	16,910
Soufre	11,629
Oxygène (comme perte)	9,039

M. Brunner a constaté que la soude était tout à fait essentielle à la préparation, et ne pouvait, en aucune façon, se remplacer par la potasse. Le fer, au contraire, est éliminé sans aucun inconvénient; et ce résultat s'obtient en évitant avec soin l'usage des vases en fer. Quant à la chaux, la proportion a pu être élevée jusqu'à 8 pour 100 sans que l'outremer perdît rien de sa valeur.

137.— Produits de détérioration des tuiles; par M. F. Rosenthal (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 32).

Depuis que dans la vallée de la Neisse, près de Zittau, on emploie la houille brune pour cuire les tuiles, ces produits de détérioration, d'après l'examen de M. Rosenthal, consistent principalement en magnésie, puis un peu de chaux, de soude, de potasse, et des traces de fer et d'alumine; toutes bases combinées avec l'acide sulfurique. Ces produits ne se rencontrent pas sur les anciennes tuiles que l'on cuisait au charbon de bois; M. Rosenthal attribue leur origine à la houille maintenant employée, et qui, dans la combustion, dégage une grande quantité d'acide sulfureux. Cet acide serait, pendant le refroidissement, absorbé par les tuiles : plus tard à l'air, cet acide se change en acide sulfurique, qui s'attaque surtout à la magnésie de l'argile.

Pour prévenir ces productions salines premières causes de détérioration, peut-être serait-il bon, avant de murer les fourneaux pour laisser refroidir les tuiles cuites, d'allumer un feu de bois qui entraînerait l'acide sulfureux dégagé par la houille et si avidement absorbé par les tuiles poreuses.

138.—Mastic pour souder des métaux au verre et à la porcelaine (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 71).

On prend 2 parties d'argile épaisse, et 1 partie d'huile de lin

préparée ; ou bien une demi-partie de térébenthine de Venise. On mélange et on chauffe quelques instants. Les objets mastiqués doivent être fixés et maintenus en rapport pendant deux ou trois jours.

139. — Lut inaltérable à la vapeur (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 259).

Dans les machines à vapeur, on est souvent obligé de fermer des fissures par un lut, qui doit tenir hermétiquement et d'une manière durable contre la vapeur d'eau.

On peut préparer un pareil lut, qui remplit parfaitement sa destination, en faisant un mélange de 2 parties de litharge pulvérisée, de 1 partie de sable très-fin, et de 1 partie de chaux vive pulvérisée.

Le sable est du sable ordinaire de rivière, passé à travers un tamis très-fin ou bien lévigé avec soin.

La chaux en poudre s'obtient soit en laissant de la chaux vive se déliter spontanément à l'air, soit en l'arrosant d'un peu d'eau, de manière à la réduire en poudre fine, qu'on laisse exposée à l'air pendant plusieurs jours.

Le mélange homogène de ces trois substances peut se conserver indéfiniment sans altération. Pour l'employer, on le broie avec de l'huile de lin ou mieux avec du vernis à l'huile de lin. Il faut alors l'utiliser assez rapidement, puisque la masse ne tarde pas à se durcir et à cesser d'être maniable.

MINÉRAUX ET EAUX MINÉRALES.

140. — Rapports des formes cristallines des minéraux avec leur composition; par M. Buijs-Ballot (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 433).

La forme cristalline des substances minérales est-elle sous la dépendance de la forme et du volume des atomes qui entrent dans leur composition? Quelle est cette dépendance? peut-on la définir, lui trouver quelques règles? L'auteur est de cet avis, et s'efforce de répondre aux objections qui ont été faites à un premier essai qu'on lui doit sur le même sujet.

141. — Sur la cordiérite; par M. Haidinger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 441).

Nous nous bornons à une indication de source pour le mémoire de M. Haidinger, qui discuta d'abord les phénomènes de coloration que présentent les cordiérites examinées suivant leurs différents axes, soit à l'œil nu, soit à l'aide de la loupe dichroscopique. Il se livre ensuite à une discussion étendue, sur les relations qui existent tant sous le rapport de la forme que sous le rapport de la composition entre la cordiérite, la fahlunite, la weissite, la bonsdorffite, la pinite, l'oosite, la gigantolithe, la chlorophyllite, l'esmarckite, et la praséolithe.

142. — Mémoire sur le pseudomorphisme de l'hématite brune en hématite rouge, avec des remarques sur la manière d'être et le gisement des minéraux ferrifères les plus abondants dans la nature; par M. Haidinger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 478).

M. Haidinger a publié un long mémoire sur la transformation de l'hématite brune en hématite rouge. Il cite particulièrement les nouveaux cristaux provenant de Lostwithiel.

143. — Graphite pseudomorphique de la pyrite martiale; par M. Haidinger (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 437).

Cet état tout nouveau du graphite a été observé à la surface des masses détachées d'un fer météorique d'Arva. L'identité de forme

du graphite et du fer sulfuré qui se trouvaient ainsi réunis était parfaite. D'un même cube où se reconnaissait encore la pyrite, on pouvait détacher de petites écailles de graphite parallèles aux faces cubiques.

Nous supprimons ici toutes les suppositions que M. Haidinger forme pour expliquer ce passage du fer sulfuré au graphite.

144. — Sur la phosphorescence du diamant; par M. Reiss (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIII, p. 185).

Le diamant, phosphorescent par insolation, perd rapidement sa phosphorescence lorsqu'on le soumet à l'action des rayons rouges du spectre solaire. Au contraire, les rayons bleus sont ceux qui rendent le diamant le plus lumineux dans l'obscurité.

Il est probable que la phosphorescence produite par échauffement est également diminuée par l'action des rayons rouges du spectre solaire.

145. — Analyse du kupferblende; par M. C. F. Plattner (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 422).

On a dernièrement avancé que le *kupferblende* de Breithaupt est identique avec la *tennantite*. Physiquement cependant, il se distingue de ce dernier minéral par sa rayure qui est rouge, et par un poids spécifique moindre. Dans la tennantite de Cornouailles, M. Kudernatsch a trouvé :

Soufre	27,76
Arsenic	19,10
Cuivre	48,94
Fer	3,57
Argent	traces
Quartz	0,08
	99,45

La formule chimique est :

$$ArS^3_3 + 4(Fe, Cu^2)\,S.$$

Le *kupferblende*, qu'on trouve dans quelques mines de Freiberg, fut analysé, et donna pour résultat :

Soufre.....	28,111
Arsenic.....	18,875
Cuivre.....	41,070
Zinc.....	8,894
Fer.....	2,219
Plomb.....	0,341
Antimoine et argent.....	traces
	99,510

En admettant que Cu^2S est isomorphe avec ZnS et FeS, on obtient la formule

$$ArS^3 + 4(Cu^2, Zn, Fe)S.$$

Ainsi, le *kupferblende* se distingue essentiellement de la tennantite, en ce qu'une partie de Cu^2S y est suppléée par ZnS.

146. — Minerai de nickel et d'arsenic trouvé à Oelsnitz et analysé par M. H. Wackenroder (*Archiv. der Pharmacie*, t. XCVII, p. 288).

Ce minerai fut trouvé dans le grès vert, et on pourrait, au premier abord, le prendre pour un cobalt *fossile*. Sa gangue est une masse spathique, d'un blanc jaunâtre, ayant l'aspect du spath ferrique ou aussi du spath ferromanganique. La gangue et le minerai sont si intimement adhérents l'un à l'autre, qu'il n'est pas possible de les séparer mécaniquement. Les quelques fragments purs qu'on put détacher, non-seulement entrèrent en effervescence dans le traitement par les acides, mais noircirent aussi après avoir été chauffés dans le tube et devinrent susceptibles de subir l'influence de l'aimant.

La cassure fraîche de ce minéral est d'un gris de plomb, qui se change bientôt en gris roussâtre, et est semé par places de nickel oxydé.

Les essais à l'aide du chalumeau ne firent reconnaître, outre les éléments du spath ferrique, que du nickel, de l'arsenic et du soufre. L'analyse quantitative, dont nous communiquons les résultats, confirma les résultats obtenus au chalumeau. L'auteur fait en outre observer qu'il n'a point trouvé de cobalt.

Ce mélange du minéral et de la gangue contient en 100 parties :

Nickel	20,937
Arsenic	35,258
Soufre	8,903
Plomb	0,289
Oxydule de fer	8,260
Id. manganèse	1,023
Chaux	12,578
	87,248

Ces trois dernières bases appartiennnent évidemment au spath ferrique qui forme la gangue. Néanmoins, il paraît probable qu'une légère partie du fer doit revenir au minéral ; car, en ajoutant à ce total de 87,248, l'acide carbonique de ces trois dernières bases, on n'obtient qu'un très-léger excédant.

	87,248
Acide carbonique	15,567
	102,805

Le plomb n'est certainement pas essentiel, et ne se trouve dans le minéral que comme sulfure.

De ces résultats, on peut déduire une formule qui ne diffère de celle du minéral déjà connu, qu'en ce qu'elle contient une fois autant d'arséniure de nickel. Le calcul, d'après la formule $NiS^2 + 2NiAr^2$, offre, selon l'auteur, assez de concordance avec les résultats analytiques. Ainsi :

	Analyse.	Calcul.
Nickel	32,185	32,700
Arsenic	54,198	54,440
Soufre	13,617	11,860
	100,000	100,000

On peut donc le considérer comme une variété de celui qui a pour formule ;

$$NiS^2 + NiAr^2.$$

147. — Analyse d'un minerai de cobalt des Indes occidentales ; par M. Middleton (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 352).

Les districts montagneux de Rajpootanah sont remarquablement riches en minerais. Le plus intéressant parmi eux est le sulfure de

cobalt, qu'on rencontre en grande abondance dans les mines de cuivre. Il existe dans les schistes primitifs sous formes de bandes ou de grains disséminés de couleur gris d'acier tirant sur le jaune. La pureté de ce minerai est surtout remarquable.

La seule substance combinée avec lui après la séparation de la gangue est la pyrite de fer, qui ne s'y trouve mêlée que mécaniquement et si éminemment magnétique, qu'on peut l'enlever à l'aimant. Les proportions relatives entre ces deux corps sont :

Sulfure de cobalt.....	90,78	pour 100
Sulfure de fer.....	9,22	
	100,00	

La pyrite de fer consiste en granules noirs amorphes sans éclat métallique, comme il a été dit ci-dessus éminemment magnétique, et ayant en même temps une densité peu élevée, 2,58. Elle donne à l'analyse :

Fer.....	62,27	pour 100
Soufre.....	37,73	
	100,00.	

Le sulfure de cobalt présente les réactions caractéristiques ordinaires, excepté quelques modifications légères qui ne méritent pas d'être signalées, et dues la plupart à la haute température à laquelle les expériences de l'auteur ont eu lieu. L'une de ces modifications cependant est remarquable et ne saurait être assignée à cette cause, mais probablement à la constitution particulière du minéral, qui, ainsi que l'auteur a eu l'occasion de le remarquer dans d'autres cas, modifie parfois la manière dont les substances se comportent.

Le ferrocyanure de potassium produit dans les solutions acides un précipité vert bleuâtre qui se redissout complétement au bout de quarante-huit heures, pourvu que la solution ne soit pas trop concentrée, en donnant une liqueur vert émeraude brillant qui n'est pas affectée par les acides ou par le repos, mais dont la couleur passe au jaune verdâtre, sans précipitation, à l'aide de l'ammoniaque.

En admettant le procédé de réduction pour le métal, M. Middleton a trouvé que la proportion des éléments était en moyenne :

Cobalt.....	64,64	pour 100.
Soufre.....	35,36	
	100,00.	

Il est évident que cette substance est un sous-sulfure et que sa constitution est Co^2S, résultat remarquable si on considère que le composé de fer, qui est sans doute de formation simultanée, est différent.

Le sulfure de cobalt a une densité de 5,45.

148. — Filon métallique traversant des terrains calcaires; par M. G. Fiedler (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 428).

Ce filon paraît avoir été déjà exploité : il s'étend comme un mur entre deux couches verticales de terrain calcaire. Il est situé en Toscane, dans le Val d'Angina; partie sud de l'ancienne Liguria Apuana, aujourd'hui nommée Capitanato di Pietra Santa.

Le minerai qui constitue ce filon ne se distingue en rien par l'aspect du cuivre gris : mais si on le chauffe après l'avoir mélangé à du carbonate de soude, il laisse échapper du mercure.

C'est évidemment un cuivre gris mercurifère.

Voici l'analyse qu'en a faite M. Kersten :

Antimoine.....	27,47
Arsenic.....	indéterminé
Zinc.....	6,24
Fer.....	1,93
Mercure.....	2,70
Cuivre.....	35,90
Argent.....	0,33
Plomb.....	indéterminé
Soufre.....	23,40
Sable et perte.....	2,13

La quantité d'argent de ce minerai est ici trop forte : d'après une épreuve rigoureuse, il ne contenait que 0,204 pour 100 ou 7,2 onces par 50 kilogrammes. De plus, on a négligé de déterminer ce qu'il contenait d'or : cette quantité est de 0,0066 pour 100 ou 0,233 onces sur 50 kilogrammes (4,194 grains).

149. — Fer météorique de New-York (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 124). — **Même sujet;** par M. ROCKWELL (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 154).

En labourant un champ de Cambria, près de Lockport, dans le comté de Niagara, on trouva, en août 1841, une masse ferrugineuse qui avait 18 pouces de long sur 5 pouces et demi de large. Elle consistait en fer météorique. Sa densité était de 7,5257. L'analyse y fit reconnaître les proportions suivantes :

Fer.....	95,540
Nickel.....	5,037.

On n'y trouva pas traces de cuivre, de cobalt, de plomb ni d'arsenic.

M. Rockwell fournit de son côté l'analyse d'une masse de fer météorique trouvée en 1819 près de Burlington (Ostego County, New-York). Sa cassure présente de nombreux cristaux microscopiques d'un noir brillant.

La densité est de 7,501.

Elle contient :

Fer.....	92,291
Nickel.....	8,146
	100,437

sans autre mélange.

150. — Analyse de pierres météoriques tombées dans la province d'Utrecht, le 2 juin 1843; par M. BAUMHAUER (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 465).

Le 2 juin 1843, on entendit à Utrecht et dans les villages environnants une très-forte explosion que l'on compara à trois ou quatre coups de canon. Elle fut suivie d'un sifflement semblable à celui du vent ou aux sons d'une harpe éolienne; en même temps, un paysan vit tomber dans un champ près de Blaauw-Kapel, aux environs d'Utrecht, un corps pesant qui, par sa chute, fit jaillir une quantité de terre. Après un quart d'heure environ, le paysan découvrit un trou en forme d'entonnoir dans lequel se trouvait une pierre noire déjà froide.

La pierre avait percé verticalement la terre à un mètre de profondeur, et s'était trouvée arrêtée par une couche de sable humide. La terre, déplacée par la chute de la pierre, était amoncelée autour du trou.

Trois jours après, à 3 kilomètres de cet endroit, près du village

de Loevenhoutje, on trouva dans un fossé une autre pierre noire dont la chute avait été observée dans la soirée du 2 juin; l'eau avait rejailli à une grande hauteur, l'explosion avait aussi été entendue à Rotterdam et à Leyde, villes qui toutes deux se trouvent dans la direction que la pierre semblait avoir suivie.

La première de ces pierres pesait 7 kilogrammes, la seconde 2,7; toutes deux sont recouvertes d'une croûte mate noire brune, dans laquelle on remarque çà et là des parties comprimées comme avec le doigt et en outre de petites fissures. Ces pierres présentent une forme très-anguleuse irrégulière, dont les arêtes et les coins sont arrondis. La structure intérieure a une grande analogie avec la plupart des pierres météoriques. Dans la masse presque entièrement blanche, on trouve disséminés des points jaunes et noirs, de même que des particules métalliques, dont beaucoup sont d'un rouge pourpre foncé. Ces particules se détachent assez facilement en pulvérisant ces pierres dans un mortier d'agate; il reste des grains d'un diamètre de 0,25 à 2 millimètres qui ne se laissent plus diviser et sont en grande partie attirés par l'aimant; ceux que l'aimant n'attire pas sont en général gris, de forme polyédrique irrégulière et à arêtes arrondies.

M. Baumhauer mentionne encore une pierre tombée le 12 juin 1840 à Staartje, près d'Uden, dans le Brabant septentrional. Cette pierre tomba le matin entre dix et onze heures, par un temps calme et serein. On entendit en même temps une forte détonation précédée d'un bruit croissant. Dans le sentier où elle tomba, elle forma un trou autour duquel la terre jaillit; elle était si brûlante qu'on pouvait à peine la toucher. Elle pèse 0,71 poids hollandais; sa forme est celle d'un octaèdre régulier, sa grosseur, environ celle du poing. La croûte noire de la surface présente à peu près une demi-ligne d'épaisseur, tandis que celle de la pierre d'Utrecht n'a qu'un quart de ligne. Sa cassure est d'un aspect gris blanchâtre et cristallin. Cette pierre contient très-peu de particules métalliques, mais en revanche nombre de points blancs brillants.

Analyse de la pierre météorique tombée à Loevenhoutje.

La densité de cette pierre se trouve, d'après deux essais, entre 3,57 et 3,65; celle des particules attirées par l'aimant est de 4,93 et celle de la poussière non magnétique 3,43.

Pour isoler la portion magnétique, la pierre fut broyée aussi fine que possible dans un mortier d'agate, puis étendue dans une assiette, sous une couche d'alcool, afin de prévenir l'oxydation du fer pendant cette opération; en outre, pour déterminer avec quelque exactitude la proportion des molécules magnétiques et de la poudre non magnétique, M. Baumhauer a employé un aimant artificiel composé d'un bâton de fer doux bien poli, entouré d'une spirale de cuivre, en communication avec les pôles d'une batterie. Cet aimant ayant autant que faire se peut attiré les molécules magnétiques, on le porte dans un vase contenant de l'alcool; le courant est alors interrompu et toutes les molécules magnétiques se détachent en même temps. Dès que l'aimant promené en tous sens sur la poudre, n'en attire plus aucune parcelle, les molécules magnétiques sont pulvérisées de nouveau et triées par l'aimant afin de les débarrasser autant que possible de la poussière non magnétique qui y reste attachée. L'alcool employé est ensuite évaporé avec la poussière non magnétique, et celle-ci séchée et pesée.

100 parties de la pierre météorique ainsi traitée ont donné 10,91 de poudre noire magnétique.

L'analyse montre que la pierre météorique tombée à Loevenhoutje contient en 100 parties.

		Oxygène.	
Soufre	1,897		
Phosphore	0,005		
Fer	11,068		
Nickel et cobalt	1,242		
Cuivre et étain	0,025		
Acide silicique	39,301		20,416
Protoxyde de fer	15,296	3,482	15,151
Oxyde de manganèse et oxyde de nickel	0,609	0,136	
Oxyde de chrome	0,656	0,196	
Oxyde de cuivre et d'étain	0,256	0,055	
Alumine	2,252	1,052	
Magnésie	24,366	9,431	
Chaux	1,480	0,416	
Soude	1,395	0,357	
Potasse	0,152	0,026	
	100,000.		

On trouve encore que 100 parties de cette pierre contiennent :

10,91		parties magnétiques composées de :
		7,353 fer nickelifère,
		3,557 silicates,
		10,910.
89,09		portion non magnétique consistant en
	48,181	parties solubles dans les acides, savoir :
		1,788 fer nickelifère,
		4,898 fer sulfuré,
		0,201 fer chromé,
		41,294 olivine,
		48,181.
	40,909	parties insolubles, savoir :
		4,838 olivine,
		0,704 fer chromé,
		10,980 albite,
		24,387 augite,
100,00		40,909.

Enfin, M. Baumhauer pense que l'on peut disposer ainsi ces résultats analytiques.

9,140 *fer nickelifère*	composé en 100 parties de :	
	85,892	fer,
	13,591	nickel et cobalt,
	0,245	fer phosphoré,
	0,272	cuivre et étain,
	100,000.	
5,097 *fer sulfuré....* =	62,670	fer,
	37,230	soufre,
	99,900.	
0,941 *fer chromé...* =	30,440	oxyde de fer,
	69,560	oxyde de chrome,
15,178	100,000.	

15 178 *Report.*

48,013 *olivine*.....	=	36,662	acide silicique,
		0,094	potasse,
		0,266	soude,
		0,411	chaux,
		38,954	magnésie,
		0,143	alumine,
		23,470	protoxyde de fer,
		100,000.	
11,427 *albite*.....	=	68,854	acide silicique,
		0,939	potasse,
		11,085	soude,
		19,122	alumine,
		100,000.	
25,382 *augite*.....	=	54,485	acide silicique,
		5,053	chaux,
		22,313	magnésie,
		14,739	protoxyde de fer,
		2,399	protoxyde de manganèse et oxyde de nickel,
		1,011	oxyde de cuivre et d'étain,
100,000.		100,000.	

Analyse de la pierre météorique tombée le 22 mai 1827 à Sommer-Countys (États-Unis).

M. Baumhauer rappelle la composition de cette pierre analysée par lui précédemment.

Sa densité est de 3,469 ; elle contient en 100 parties :

		Oxygène.
Soufre.....	1,804	
Fer.....	12,816	
Nickel.....	1,495	
Cobalt.....	0,162	
Étain et cuivre.....	0,065	
Acide silicique.....	38,503	20,002
	54,845	

Report...	54,845	Oxygène.	
Oxydule de fer.....	10,029 ...	2,283	15,168
Oxydule de manganèse.....	2,310 ...	0,518	
Oxyde de chrome.....	1,373 ...	0,410	
Oxydes de nickel, cuivre, étain...	2,528 ...	0,538	
Alumine.....	4,807 ...	2,245	
Magnésie.....	22,789 ...	8,821	
Chaux.....	0,700 ...	0,197	
Soude.....	0,594 ...	0,152	
Potasse.....	0,025 ...	0,004	
	100,000.		

Ces résultats peuvent encore s'interpréter de la manière suivante, et on trouve pour 100 parties de cette pierre :

11,496 *fer nickelifère* consistant en 100 parties :

85,021	fer,
13,001	nickel,
1,411	cobalt,
0,567	étain,
100,000.	

4,846 *fer sulfuré*... = 62,770 fer,
37,230 soufre,
100,000.

1,973 *fer chromé*. . = 30,440 oxydule de fer,
69,560 oxyde de chrome,
100,000.

45,062 *olivine*..... = 37,845 acide silicique,
0,056 potasse,
0,789 soude,
0,679 chaux,
0,508 alumine,
41,626 magnésie,

63,377 81,503

63,377 .... *Reports*...		81,503	
		13,722	oxydule de fer,
		4,681	oxydule de manganèse,
		0,094	oxyde d'étain,
		100,000.	
3,722 *labrador*. . . .	=	53,200	acide silicique,
		6,397	soude,
		10,593	chaux,
		29,805	alumine,
		99,995.	
32,901 *hornblende*. .	=	59,176	acide silicique,
		12,256	magnésie,
		9,861	oxydule de fer,
		0,611	oxydule de manganèse,
		10,540	alumine,
		7,556	oxydes de nickel, cuivre, étain,
100,000		100,000.	

Outre ces analyses, faites avec le plus grand soin, le travail de M. Baumhauer contient encore des considérations fort intéressantes sur l'origine probable des pierres météoriques.

151.— Analyse de diverses staurotides; par M. J. Jacobson (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 414).

Ce travail fait suite à celui déjà publié par M. Jacobson sur le même sujet (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 200).

Staurotide d'Airolo dans le voisinage du Saint-Gothard.

Cet échantillon était entièrement exempt de disthène. Densité des petits morceaux = 3,661 ; de la poudre = 3,73.

	I.	Oxygène.		II.	Oxygène.	
Acide silicique.....	33,45	17,37		32,99	17,13	
Alumine.....	47,23	22,05	26,95	47,92	22,37	27,42
Oxyde de fer.....	16,51	4,90		16,65	5,05	
Magnésie.....	1,99			1,66		
	99,18.			99,22.		

Un troisième échantillon a donné 32,07 d'acide silicique.

Staurotide de France (Bretagne).

Densité des morceaux = 3,527 ; de la poudre, = 3,529.

	I.	Oxygène.		II.	Oxygène.	
Acide silicique	39,19		20,35	40,35		20,90
Alumine	44,87	20,95	25,57	44,22	20,97	25,80
Oxyde de fer	15,09	4,62		15,77	4,83	
Magnésie	0,32					
Oxyde de manganèse	0,17			0,10		
	99,64			100,44.		

Staurotide de l'Oural (de Polewskoï).

Densité des morceaux = 3,547 ; de la poudre = 3,588.

	I.	Oxygène.		II.	Oxygène.	
Acide silicique	38,68		20,09	38,33		19,91
Alumine	47,43	22,15	26,76	45,97	21,47	25,94
Oxyde de fer	15,06	4,61		14,60	4,47	
Magnésie	2,44			2,47		
	103,61.			101,37.		

On voit par ces analyses que les staurotides contiennent des proportions variables d'alumine et de silice : elles offrent au contraire un accord remarquable pour l'oxyde de fer 1 $\frac{1}{6}$ Al^2O^3 est remplacé par Fe^2O^3.

La densité offre aussi des différences ; elle semble diminuer quand la proportion de silice augmente.

Si l'on cherche à exprimer par des formules les résultats analytiques, on trouve :

Pour la staurotide d'Airolo, dans laquelle l'oxygène de l'acide silicique est à celui de l'alumine et de l'oxyde de fer comme 2 est à 3.

$$\left.\begin{array}{l}3Al^2O^3\\3Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 2SiO^3.$$

Pour les staurotides de Bretagne et de l'Oural :

$$\left.\begin{array}{l}5Al^2O^3\\5Fe^2O^3\end{array}\right\}\ 4SiO^3$$

La formule de la staurotide du Saint-Gothard :

$$\left.\begin{array}{l}2Al^2O^3\\2Fe^2O^3\end{array}\right\}SiO^3$$

s'éloignerait ainsi des formules calculées pour les trois autres variétés, et une pareille différence ne pourrait faire admettre la similitude de la forme cristalline, en même temps qu'on serait plutôt porté à croire avec M. Kobell que l'acide silicique, l'alumine et l'oxyde de fer peuvent se substituer réciproquement.

L'analyse d'un disthène trouvé dans le quartz, à Greiner, en Tyrol a donné :

Densité = 3,678.

			Oxygène.
Acide silicique. . . .	37,3	. . . . .	19,377
Alumine.	62,60	 29,238	29,546
Oxyde de fer.	1,08	 0,308	
	100,98		

La formule :

$$\left.\begin{array}{l}3Al^2O^3\\3Fe^2O^3\end{array}\right\}2SiO^3.$$

s'accorde avec celle admise par Rosalès pour le disthène du Saint-Gothard.

152. — Sur le périkline, comme variété de l'albite (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 471).

M. Haidinger reprend l'examen des cristaux de périkline, et reconnaît qu'ils ne diffèrent pas de l'albite. Il fait remarquer que le premier il a appelé l'attention sur les cristaux auxquels M. Breithaupt a donné plus tard le nom de périkline.

153. — Analyse du jade blanc; réunion de cette substance à la trémolite; par M. A. Damour (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1382).

Le jade oriental, à raison de son homogénéité constante et de l'ensemble de ses caractères, est considéré par les minéralogistes comme constituant une espèce minéralogique proprement dite.

M. Damour a jugé nécessaire de faire une nouvelle étude de cette matière. Voici les résultats de son analyse :

	En dix-millièmes.	Oxygène.	Rapports.
Silice	0,5846	0,3037	9
Magnésie	0,2709	0,1048	3
Chaux	0,1206	0,0339	1
Oxyde ferreux	0,0115	0,0026	
	0,9876		

D'après sa composition, sa pesanteur, sa dureté, sa fusibilité, le jade oriental se rapproche le plus de la trémolite, et doit être classé, suivant M. Damour, sous le nom de trémolite compacte.

154. — Notice minéralogique; par M. Alger (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 557).

En se fondant sur quelques observations cristallographiques et sur des analyses antérieures, l'auteur propose de réunir plusieurs espèces minérales regardées jusqu'ici comme distinctes. Suivant lui, la phacolite ne serait qu'une variété de chabasie; l'ottrélite serait identique avec la phyllite de Thomson; la dysluite ne serait qu'une gahnite, dans laquelle une portion de l'oxyde de zinc serait remplacée par du protoxyde de fer. La polyadelphite serait un grenat jaune granulaire imparfaitement cristallisé. La beaumontite de M. Lévy et la lincolnite de Hitchcock ne seraient qu'une variété de heulandite; enfin la lédérerite se réunirait à la gmélinite.

155. — Loxoclas (*felsites loxoclasius*), **nouvelle espèce du genre felsite;** par M. A. Breithaupt (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 419).

Cette variété de fedspath ressemble beaucoup à l'oligoclas; voici les analyses de M. Plattner, faites par l'acide hydrofluorique [A], et par le carbonate de soude [B].

	[A]	[B]	Moyenne.
Silice	.....	63,50	63,50
Alumine	20,48	20,10	20,29
Oxyde de fer	0,65	0,70	0,67
Potasse	3,03	....	3,03
Soude	8,76	....	8,76
Chaux	3,40	3,04	3,22
Magnésie	traces	traces	traces
Eau et acide fluosilicique	.....	1,23	1,23

D'où l'on déduit $RO,SiO^3 + R^2O^3, 2SiO^3$, comme pour l'oligoclas.

Le loxoclas présente un exemple remarquable de dimorphie, puisqu'il cristallise en prisme rhomboïdal oblique, tandis que l'oligoclas cristallise en prisme doublement oblique. Au chalumeau, le loxoclas fond difficilement (sa fusibilité est entre celles de l'adulaire et du labrador); il présente dans la flamme extérieure la réaction de la soude; l'oligoclas, au contraire, fond assez facilement. Chauffé dans un ballon jusqu'au rouge, il donne un peu d'eau et de l'acide fluosilicique. Il ne se décompose que très-imparfaitement dans l'acide hydrochlorique.

Ce loxoclas vient d'Hammond, dans l'état de New-York; on le trouve avec le pyroxène, le graphite et le spath calcaire.

156.—Felsite de Marienberg; par M. Breithaupt (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, 421).

Ce felsite, se trouve au Martersberg et au Wilsberg, près de Marienberg en Saxe, dans les filons d'étain au milieu de gneis, de quartz qui paraît plus âgé, et de minerai d'étain qui semble de formation plus récente. On le prit longtemps pour du fer spathique.

Voici l'analyse exécutée par M. Kroener, au moyen de l'acide hydrofluorique :

Silice	66,43
Alumine	17,03
Oxyde de fer	0,49
Potasse	13,96
Soude	0,91
Chaux	1,03
Magnésie et protoxyde de manganèse	traces
	97,85

Il semble ainsi n'offrir aucune différence essentielle avec les autres pegmatolithes, ce qui est assez remarquable, vu la différence de densité (trouvée en cinq essais de 2,441 à 2,445).

La densité du feldspath ordinaire ou pegmatolithe est, suivant M. Breithaupt, de 2,536.

157.—Analyse du grenat ou pyrope d'Élie; par M. Connell (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 152).

Ce minéral, qui se rencontre dans le comté de Fife, sur les bords de la mer à Élie, est considéré par les minéralogistes comme une va-

riété de grenat, et reçoit aussi parfois le nom de pyrope. Il n'est pas cristallisé, mais se trouve en grains anguleux qui n'ont pas dû parcourir de grands espaces. Ses autres caractères le rapprochent du grenat noble et du pyrope; sa couleur un peu foncée est plutôt celle du dernier.

Sa densité est 3,661.

L'analyse de M. Connell indique pour 100 parties de ce minéral :

Silice	42,80
Alumine	28,65
Peroxyde de fer	9,31
Protoxyde de manganèse	0,25
Chaux	4,78
Magnésie	10,67
Oxyde de chrome	traces
	96,46.

Cette perte, dans l'analyse, doit être attribuée, suivant M. Connell, à une certaine quantité de magnésie qui ne se laisserait pas précipiter par le carbonate de potasse.

Le pyrope et le minéral d'Élie présentent plusieurs points de ressemblance qui tendent à les confondre : proportion considérable de magnésie, comparativement au peu d'oxyde de fer; présence de l'oxyde de chrome dans les deux minéraux; enfin la densité du pyrope 3,78 s'éloigne à peine de la densité du minéral d'Élie 3,661, tandis que celle du grenat noble dépasse 4,0.

158. — Addition au mémoire sur le porphyre rouge des environs de Halle; par M. E. Wolff (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 412).

Dans ce supplément, consacré surtout à des considérations géologiques, M. E. Wolff s'attache à suivre la transformation des roches et à établir les rapports qui existent entre les substances primitives et les différents produits de désagrégation. Tout ce mécanisme de métamorphose s'appuie d'ailleurs sur les analyses nombreuses de différents porphyres, de granits, de feldspaths et de kaolins, dont les détails ont été précédemment fournis par M. Wolff (voy. *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 295).

159. — Sur la bronzite d'Ujardlersoak, dans le Groenland; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 303).

Parmi les minéraux groenlandais de la collection rassemblée par M. Gieseke, se trouvent des fragments de gros galets regardés comme antophyllite. Ils forment des masses à cassure feuilletée et rayonnée, d'une couleur brunâtre tirant sur le gris et dont l'éclat approche de celui de la nacre de perle.

En examinant de petits morceaux de clivages, on trouve que les lames les plus distinctes des feuilles correspondent au prisme de l'augite et forment un angle de 93°. Les cristaux moins distincts ont la position des faces orthodiagonales et klinodiagonales, qui se remarquent dans le diallage et la bronzite, et l'on reconnaît par les autres propriétés de cette substance qu'elle appartient aux diallages sans chaux, et constitue une bronzite proprement dite.

L'analyse donna :

		Oxygène.
Silice	58,00	30,13
Alumine	1,33	0,62
Oxydule de fer	10,14	2,30
Oxydule de manganèse	1,00	0,22
Magnésie	29,66	11,47
	100,13.	

D'après cela, cette bronzite se rapproche, par la composition, de celle de la vallée d'Uten, en Tyrol, qui, selon les analyses de M. Koehler [1] et de M. Regnault [2], contient :

	[1]	[2]
Silice	56,813	55,84
Alumine	2,068	1,09
Oxydule de fer	8,464	10,78
Oxydule de manganèse	0,616	.....
Magnésie	29,677	30,37
Chaux	2,195	.....
Eau	0,217	1,80
	100,050	99,88.

160. — Castor et Pollux, minéraux nouveaux déterminés par M. A. Breithaupt **et analysés par** M. Plattner (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIX, p. 443).

Ces deux minéraux proviennent de l'île d'Elbe, et furent ainsi nommés par M. Breithaupt parce que non-seulement ils gisent dans

la même gangue, mais qu'ils ont ensemble la plus grande ressemblance physique. On les trouve dans les druses de granit, et, ce qui est assez remarquable, ils sont accompagnés d'un quartz qui, à l'extérieur, leur ressemble à s'y méprendre.

Ils ont l'éclat du verre, sont incolores et transparents. La densité est, pour le Castor, 2,392, pour le Pollux, 2,880.

Voici l'analyse de M. Plattner :

Le Castor, chauffé au rouge, ne change pas, ne dégage pas d'eau, et possède, après refroidissement, sa transparence primitive; le Pollux fournit un peu d'eau et perd sa transparence. Dans la flamme extérieure, le Castor fond difficilement en globules incolores et transparents; il communique à la flamme une teinte intense de carmin. Le Pollux teint cette flamme en orange et donne un verre rempli de bulles et semblable à l'émail.

Chauffés avec le borax, les deux minéraux se dissolvent facilement et donnent, tant qu'ils sont chauds, un verre limpide rendu un peu jaune par la présence de l'oxyde de fer; mais, en se refroidissant, ils redeviennent incolores.

La solution est également facile avec le sel de phosphore; mais il se sépare quelques flocons de silice. Par le refroidissement, le Castor devient opalin; le Pollux redevient incolore.

Avec la soude, sur le charbon tous deux fondent avec effervescence en perle claire et incolore. Si l'on ajoute de la soude au Pollux en fusion, la plus grande portion du minéral se perd dans le charbon, et il ne reste qu'une petite perle trouble qu'une nouvelle addition de soude fait disparaître à son tour.

Le Castor finement pulvérisé, fortement calciné et humecté de cobalt, n'offre de coloration bleue qu'aux places en fusion.

L'acide hydrochlorique n'attaque pas le Castor; mais à chaud, il décompose complétement le Pollux.

L'analyse a donné les résultats suivants pour le Castor :

		Oxygène.
Acide silicique.....	78,012 ...	40,527
Alumine.....	18,856 ...	8,806
Oxyde de fer.....	0,613 ...	0,188
Manganèse.....	trace ...	...
Lithine et trace de potasse de soude.....	2,760 ...	1,522
	100,241	

Pour le Pollux :

		Oxygène.
Silice	46,200	24,001
Alumine	16,394	7,656
Oxyde de fer	0,862	0,264
Potasse	16,506	2,798
Soude et trace de lithine	10,470	2,678
Eau	2,321	2,063
	92,753	

La perte qui se trouve ici n'a pu être retrouvée par une seconde analyse, M. Plattner ne possédant pas assez de matière. Du reste, il s'est assuré que le minéral ne contient ni chlore, ni fluor, ni autre corps susceptible de se rencontrer dans les silicates.

De ces deux analyses, M. Plattner déduit les formules suivantes :

Pour le Castor :

$$(SiO^3)^3, LiO + (SiO^3)^6, (Al^2O^3)^2.$$

Pour le Pollux :

$$(SiO^3)^3, 3KO + (SiO^3)^3, 3NaO + (SiO^3)^3, (Al^2O^3)^3 + 2HO.$$

161. — Yttrocérite du Massachusett; par M. Jackson (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 127).

Au Massachusett, on a trouvé dans le gneiss granitique un minéral entièrement semblable à l'yttrocérite de Suède, et dont l'analyse, faite par M. Jackson, ne concorde pas entièrement avec celles du minéral de Finbo, faites par Gahn et M. Berzelius.

Chaux	34,7
Yttria	15,5
Oxyde de cérium et de lanthane	13,3
Alumine et oxyde de fer	6,5
Acide silicique et oxyde cérique silicaté	10,6
Fluor	19,4
	100,0.

162. — Sur le mica à un axe de Bodenmais; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 309).

On trouve dans le Silberberg, près de Bodenmais, un mica noir

en feuilles minces, d'un vert de bouteille qui, d'après l'épreuve optique, n'a qu'un axe. Comme l'acide sulfurique bouillant le décompose, il se trouve encore classé par cette réaction, parmi les micas à un axe; l'acide sulfurique n'agit pas sur les micas à deux axes. Sa densité dans le vide est de 2,70. L'analyse a donné pour résultat :

Silice	40,86
Alumine	15,13
Oxyde de fer	13,00
Magnésie	22,00
Potasse	8,83
Eau	0,44
Traces de manganèse	
	100,26.

Cette analyse donne, pour le mica à un axe, la formule ordinaire SiO^3, $3RO + SiO^3$, R^2O^3. Ce mica se trouve accompagné de grenat ferrugineux et de cordiérite blanche ou incolore.

163. — Examen cristallographique et analyse de la morvénite. — Réunion de cette substance à l'harmotôme; par MM. Damour et Descloizeaux (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 339 et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 745).

L'harmotôme de Strontian, en Écosse, qui se montre en cristaux maclés, de couleur blanche, groupés dans les fissures d'une roche calcaire, renfermant des nodules de baryte sulfatée, est presque toujours associée à de petits cristaux incolores, transparents, dérivant d'un prisme rhomboïdal droit, dont la base est surmontée d'un pointement à quatre faces qui forment entre elles l'angle très-obtus de 178 degrés. M. Thomson, frappé de la différence que ces derniers cristaux présentent extérieurement avec ceux de l'harmotôme, a pensé qu'ils devaient constituer une espèce particulière, et après en avoir fait l'analyse, il les a décrits, dans son Traité de Minéralogie, sous le nom de morvénite.

MM. Damour et Descloizeaux étant parvenus à se procurer des échantillons bien authentiques d'harmotôme de Strontian, accompagnés des cristaux désignés sous le nom de morvénite, en ont entrepris un nouvel examen.

Les cristaux de morvénite sont généralement très-brillants, transparents, de la grosseur d'une tête d'épingle, rarement maclés; ils

se distinguent ainsi très-bien des cristaux opaques d'harmotôme, auxquels ils sont associés, et peuvent en être séparés facilement.

Leur forme primitive est un prisme rhomboïdal droit, de 110°30′, dans lequel le rapport d'un des côtés de la base est à la hauteur comme le nombre 59 est à 93.

Ils présentent un clivage très-facile parallèlement à la base, et deux autres moins faciles, parallèlement aux faces latérales du prisme rhomboïdal.

La dureté des petits cristaux de morvénite est un peu supérieure à celle de l'harmotôme; sa densité est aussi un peu plus forte.

M. Damour a trouvé :

Pour la morvénite.....	2,498
Pour l'harmotôme.....	2,447.

ANALYSE PAR M. DAMOUR.

Le minéral, réduit en poudre par la lévigation, a été maintenu pendant plusieurs jours dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique concentré, puis pesé et attaqué par l'acide chlorhydrique à une température de 50 degrés.

Deux analyses ont donné :

Première analyse.

Sur 0gr,7625.

	En 10000es.			Oxygène.
Silice.....	0,3630	=	0,4760 ...	0,2472
Alumine.....	0,1250	=	0,1639 ...	0,0765
Baryte.....	0,1591	=	0,2086 ...	0,0218
Oxyde de fer...	0,0050	=	0,0065 ...	
Potasse.....	0,0062	=	0,0081 ...	
Soude.....	0,0057	=	0,0074 ...	
Eau.....	0,1041	=	0,1416 ...	0,1338
	0,7681	=	1,0121.	

Deuxième analyse.

Sur 0gr,3530.

	En 10000es.			Oxygène.
Silice.....	0,1680	= 0,4759	...	0,2472
Alumine.....	0,0590	= 0,1671	...	0,0780
Baryte.....	0,0722	= 0,2045	...	0,0214
Oxyde de fer....	0,0020	= 0,0056	...	
Potasse.....			...	
Soude.....			...	
Eau.....	0,0500	= 0,1416	...	0,1338
	0,3512	= 0,9947.		

On voit, d'après ces analyses et les caractères que nous avons mentionnés plus haut, que la morvénite ne saurait former une espèce à part, et qu'elle doit être réunie à l'harmotôme à base de baryte.

Les cristaux blancs et maclés d'harmotôme de Strontian, associés aux précédents, ont été l'objet d'un examen comparatif; leurs caractères chimiques ont paru identiques à ceux de la morvénite.

Leur analyse a donné ;

Sur 1gr,3520.

	En 10000es.			Oxygène.
Silice.....	0,6455	= 0,4774	...	0,2480
Alumine.....	0,2120	= 0,1568	...	0,0732
Baryte.....	0,2848	= 0,2106	...	0,0220
Oxyde de fer....	0,0070	= 0,0051	...	
Potasse.....	0,0106	= 0,0078	...	
Soude.....	0,0109	= 0,0080	...	
Eau.....	0,1783	= 0,1319	...	0,1172
	1,3491	= 0,9976.		

M. Thomson, à qui l'on doit aussi une analyse de l'harmotôme d'Écosse, indique dans cette substance une petite quantité de chaux que l'on n'a pu trouver en opérant sur des fragments bien purs.

L'harmotôme a été analysée un grand nombre de fois par différents chimistes; et cependant l'on n'est pas bien d'accord sur la formule

qui doit le mieux représenter sa composition. En comparant entre elles les quantités d'oxygène de la baryte, de l'alumine, de la silice et de l'eau.

M. Berzelius trouva le rapport : 1 : 5 : 12 : 8 ;
M. Kobell et M. Rammelsberg : 1 : 4 : 10 : 6 ;
M. Koehler : 2 : 7 : 18 : 12 ;

Si l'on rapproche les analyses précédentes de celles de MM. Connell et Rammelsberg, peut-être trouvera-t-on plus de vraisemblance dans le rapport :

1 : 3 : 12 : 6.

qui donnerait :

				En 10000es.
4	équivalents	de silice.....	230924	= 0,5038
1	id.	d'alumine.....	64233	= 0,1402
1	id.	de baryte.....	95688	= 0,2087
6	id.	d'eau.....	67488	= 0,1473
			458333	= 1,0000

L'harmotôme à base de baryte aurait ainsi la même formule générale que la stilbite :

$$rO, SiO^3 + Al^2O^3, 3SiO^3 + 6HO,$$

ou bien :

$$rO, Al^2O^3, 4SiO^3, 6HO.$$

Dans la stilbite, rO représente la chaux; dans l'harmotôme, rO représente la baryte.

L'harmotôme et la stilbite présentent entre elles quelques points de rapprochement; la similitude de leur gisement permet de croire qu'elles ont été formées dans des circonstances à peu près pareilles. Toutes deux se distinguent de la plupart des zéolithes en ce qu'après avoir été attaquées par les acides, elles laissent déposer de la silice en poudre et non en gelée. Leurs cristaux se présentent souvent disposés et groupés d'une même manière ; ils dérivent d'un même type cristallin (prisme rhomboïdal droit) ; l'incidence des angles, à la vérité, n'est pas la même dans chacune d'elle; mais la différence des bases, baryte et chaux, peut expliquer cette variation.

Cette disposition en macles et en hémitropies, qu'affectent presque

constamment les cristaux d'harmotôme, tient sans doute à des causes dont la nature n'est pas encore bien connue, mais MM. Damour et Descloizeaux ont souvent remarqué, en faisant cristalliser des sels, que les cristaux qui se déposent d'une dissolution pure et homogène, livrée à l'évaporation spontanée, ne sont jamais maclés, tandis que ceux qui prennent naissance dans une dissolution renfermant d'autres sels et des matières susceptibles de réagir sur cette dissolution, offrent souvent, parmi les cristaux réguliers d'un même sel, d'autres cristaux de même nature, mais hémitropes. En partant de cette observation, on pourrait supposer qu'au moment de la formation de l'harmotôme, quelque matière étrangère à la composition intime du minéral a apporté une sorte de gêne à sa cristallisation régulière ; ce mélange rendrait raison de la difficulté qu'on éprouve à trouver des nombres offrant entre eux un rapport simple dans l'analyse d'une substance depuis longtemps soumise à l'examen des minéralogistes.

164. — Espèce particulière d'isomorphisme jouant un rôle étendu dans le règne minéral ; par M. Th. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 319).

Les considérations très-remarquables que M. Scheerer expose sur le rôle isomorphique de l'eau, dans le règne minéral, sont placées à la suite de l'analyse de deux minéraux, la cordiérite, déjà connue, et l'aspasiolithe, substance nouvelle dont il a déterminé les éléments.

Cordiérite. — Celle que M. Scheerer a analysée se rencontre dans le voisinage de la ville maritime de Krageroe, Norwége méridionale, à cinq milles environ au nord-est de la ville de Tuedsstrand, située sur la même côte, et où l'on trouve la belle cordiérite bleue, le grenat rouge, et le fer titané cristallisé.

Cette cordiérite de Krageroe ne se distingue pas par un bleu très-intense ; elle est le plus souvent couleur clair d'améthyste, ou même incolore, ce qui lui donne beaucoup de ressemblance avec le quartz gras.

L'analyse offre quelques difficultés à cause des fortes proportions d'alumine et de magnésie. M. Scheerer s'est servi de la méthode à laquelle M. H. Rose donne la préférence, et qui consiste dans l'emploi du bicarbonate de soude. Il a effectué la séparation de l'alumine et de la magnésie avec des précautions particulières qu'il indique,

et les résultats de son analyse ont fourni en moyenne les nombres suivants :

Silice	50,44
Alumine	32,95
Magnésie	12,76
Chaux	1,12
Oxydule de fer	0,96
Oxydule de manganèse	traces
Eau	1,02
	99,25.

M. Scheerer représente cette composition par

$$SiO^3, Al^2O^3, RO.$$

Mais il multiplie le tout par 3, et adopte pour formule générale :

$$(SiO^3)^2, 3RO + SiO^3, 3R^2O^3.$$

Il faut remarquer, en outre, que cette formule pourrait s'appliquer assez bien aux différentes cordiérites dont les analyses sont dues à Stromeyer, Bonsdorff et Thomson.

Aspasiolithe. — Le minéral trouvé au même endroit que la cordiérite, se rapproche beaucoup de la serpentine par sa couleur, son éclat, sa transparence, et sa dureté. Le plus souvent il est d'un vert de diverses nuances; parfois aussi, il est brun ou brun rouge, ce qui paraît provenir du peroxyde de fer interposé. Le poids spécifique, plus fort que celui de la serpentine, se représente par 2,764. Des fragments entièrement purs sont un peu moins durs que le spath calcaire. Il est généralement aggloméré avec de la cordiérite, du quartz, du feldspath, du mica, et quelquefois aussi avec du fer titané. L'aspasiolithe n'est que rarement cristallisée; néanmoins, M. Scheerer en possède deux cristaux dont l'un a $\frac{3}{4}$ de pouce de diamètre.

L'aspasiolithe est infusible; elle se déshydrate par la chaleur, et n'offre aucun signe particulier au chalumeau.

La moyenne de deux analyses a fourni les nombres suivants :

Silice	50,40
Alumine	32,38
	82,78

Report...	82,78
Magnésie.....	8,01
Chaux.....	traces
Oxydule de fer.....	2,34
Oxydule de manganèse.....	traces
Eau.....	6,73
	99,86.

En comparant la composition de l'aspasiolithe et de la cordiérite de Krageroe, on voit que l'alumine et la silice s'approchent beaucoup des mêmes proportions. Quant à la magnésie, elle est en proportion bien moindre dans l'aspasiolithe, mais par compensation, l'eau s'y trouve en proportion bien plus notable. Ces rapports généraux fixent tout à fait l'attention, lorsqu'on reconnaît, comme l'a fait M. Scheerer, que les deux minéraux ont absolument la même forme cristalline. Ils offrent l'un et l'autre des prismes rhombiques de 120 degrés avec une combinaison de OP, $\infty \bar{P} \infty$ et $\infty \breve{P} \infty$, ce qui est la forme commune de la cordiérite. Un seul et même morceau peut offrir la transition d'un minéral à l'autre, et les cristaux consistent même partie en cordiérite, partie en aspasiolithe. L'aspasiolithe forme surtout le noyau et se perd en s'éloignant du centre, tout en se laissant reconnaître à la consistance et à la couleur.

La première conclusion est que ces deux substances sont isomorphes; mais comment l'isomorphisme peut-il s'expliquer? Ici, M. Scheerer se livre à une discussion très-étendue, et après avoir établi que dans l'aspasiolithe 3 équivalents d'eau remplacent isomorphiquement 1 équivalent de magnésie, il poursuit la recherche de rapports semblables dans un très-grand nombre de substances minérales. Comme cette expression générale, que M. Scheerer donne à sa découverte, n'est qu'une manière de traduire certains rapports qui existent entre les bases hydriques et polyatomiques, nous renvoyons au travail dans lequel M. Millon est revenu de nouveau sur les constitutions salines, et montre la concordance de ses conclusions avec celles de M. Scheerer.

165. — Analyse de la lévyne et de l'harmotôme d'Islande; par M. Damour (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 333).

La lévyne réduite en très-petits fragments a été maintenue pendant plusieurs jours sous une cloche, au-dessus d'une capsule contenant

de l'acide sulfurique concentré. La matière ainsi desséchée a été introduite dans un creuset de platine rougi quelques instants auparavant, et exposée à la température du rouge cerise. La perte qu'elle a subie par suite de cette calcination a représenté la quantité d'eau dégagée.

Trois analyses ont donné pour 10000 :

	I.	II.	III.	Moyenne.		Oxygène.	Rapport.	
Silice.....	0,4264	0,4504	0,4576	0,4448		0,2310	36	6
Alumine....	0,2372	0,2404	0,2356	0,2377		0,1111	18	3
Chaux.....	0.1185	0,0972	0,1057	0,1071		0,0301	5	1
Potasse.....	0,0155	0,0163	0,0164	0,0161	0,0026	0,0061	1	
Soude.....	0,0138	0,0142	0,0136	0,0133	0,0035			
Eau.....	0,1742	0,1749	0,1733	0,1741		0,1547	24	4
	0,9856	0,9934	1,0022	0,9936.				

Dans ces analyses, on voit que les quantités d'oxygène des bases à un atome, de l'alumine, de la silice et de l'eau sont entre elles comme 1 : 3 : 6 : 4. La formule qui paraît le mieux reproduire les nombres ci-dessus est celle-ci :

$$(KO, NaO), SiO^3 + 5(CaO,SiO^3) + 6(Al^2O^3,SiO^3) + 24HO.$$

Elle donne théoriquement :

				En 10000cs.
12	atomes	de silice.....	692772 =	0,4368
6	id.	d'alumine....	385398 =	0,2430
5	id.	de chaux,....	178010 =	0,1123
1	id.	de potasse....	59891 =	0,0377
24	id.	d'eau.....	269952 =	0,1702
			1586023	1,0000.

La lévyne, par sa composition, peut se placer à la suite de la mésotype et de la scolézite, pour lesquels on observe les rapports suivants, entre l'oxygène des bases, de la silice et de l'eau :

	(rO)		(Al^2O^3)		(SiO^3)		(HO)
Mésotype.....	1	:	3	:	6	:	2
Scolézite.....	1	:	3	:	6	:	3
Lévyne.....	1	:	3	:	6	:	4

Ce dernier minéral, en raison de ses caractères, paraît ainsi constituer une espèce à part et bien distincte de la *chabasie*, à laquelle plusieurs minéralogistes avaient proposé de le réunir.

Harmotôme à base de chaux.

Ce minéral, qui se trouve souvent associé à la lévyne, est formé des mêmes éléments que cette dernière substance, mais en proportions différentes.

1gr,1340 ont donné :

		En 10000es.	Oxygène.	Rapport.	
Silice.....	0,5490 ...	0,4841 ...	0,2515 ...	24	.. 8
Alumine...	0,2500 ...	0,2204 ...	0,1030 ...	9	.. 3
Chaux.....	0,0963 ...	0,0849 ...	0,0238 ...	2	.. 1
Potasse....	0,0702 ...	0,0619 ...	0,0105 ...	1	
Eau.....	0,1769 ...	0,1560 ...	0,1386 ...	12	.. 4
	1,1424	1,0073.			

Une seconde analyse faite sur 0gr,5900 de matière préalablement calcinée pour le dosage de l'eau, a donné :

		En 10000es.	Oxygène.	Rapport.
Silice.....	0,2830 =	0,4796 ...	0,2491 ...	24
Alumine...	0,1320 =	0,2237 ...	0,1045 ...	9
Chaux....	0,0422 =	0,0715 ...	0,0200 ...	2
Potasse....				
Eau.....	0,0925 =	0,1567 ...	0,1388 ...	12
	0,5497	0,9315.		

En ajoutant aux nombres ci-dessus la proportion de potasse trouvée dans l'analyse précédente, on obtient encore les rapports 1 : 2 : 9 : 12 : 24, qui permettent de construire la formule :

$$3KO,2SiO^3 + 2(3CaO,2SiO^3) + 9(Al^2O^3,2SiO^3) + 36HO.$$

Cette formule donnerait :

				En 10000es.
8	atomes	de silice.....	461848 =	0,5016
3	id.	d'alumine.....	192699 =	0,2094
2	id.	de chaux.....	71204 =	0,0774
1	id.	de potasse....	59891 =	0,0650
12	id.	d'eau.....	134976 =	0,1466
			920618	1,0000.

La composition de l'harmotôme d'Islande se rapproche beaucoup

de celle d'un minéral venant de Marbourg, et dans lequel M. Gmelin a trouvé :

Silice.	0,4802
Alumine.	0,2261
Chaux.	0,0656
Potasse.	0,0750
Oxyde de fer.	0,0018
Eau.	0,1675
	1,0162.

La proportion d'eau indiquée dans cette substance est un peu plus forte que dans l'harmotôme d'Islande; M. Berzelius a proposé de représenter ainsi la composition de cette espèce minérale.

$$3KO,2SiO^3 + 2(3CaO2,SiO^3) + 10(Al^2O^3,2SiO^3) + 45HO.$$

Quelle que soit la formule qu'on adopte, il est très-probable que les deux substances dont il vient d'être question sont identiques et qu'elles constituent l'harmotôme à base de chaux et de potasse.

166.—Sur la composition de la heulandite; par M. Damour (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 926).

La différence entre les analyses de M. Damour et celles de MM. Walmstedt, Thomson et Rammelsberg consiste dans la présence d'une petite quantité de soude et de potasse qui rendent la composition atomique beaucoup plus simple.

Ces analyses ont donné :

			Oxygène.	Rapports.
Silice.	0,5964 . . .		0,3098 . . .	12
Alumine.	0,1633 . . .		0,0763 . . .	3
Chaux.	0,0744 . . .	0,0209		
Soude.	0,0116 . . .	0,0029	0,0251 . . .	1
Potasse.	0,0074 . . .	0,0013		
Eau.	0,1433 . . .		0,1274 . . .	5
	0,9964.			

Il en résulte que la heulandite, dont la composition ne paraît différer de celle de la stilbite que par la proportion de l'eau que

ces minéraux contiennent, peut prendre place dans le groupe des zéolithes, dont les principes constituants présentent le rapport :

$$rO : Al^2O^3 : SiO^3 :: 1 : 3 : 12.$$

Le tableau suivant indique leur relation :

	(rO)	(Al²O³)	(SiO³)	(HO)	
Stilbite.....	1 :	3 :	12 :	6	rO = CaO
Harmotôme.....	1 :	3 :	12 :	6	rO = BaO
Heulandite.....	1 :	3 :	12 :	5	rO = (CaO,NaO,KO)
Épistilbite.....	1 :	3 :	12 :	5	rO = (CaO,NaO)
Brewsterite ?.....	1 :	3 :	12 :	5	rO = (SrO,BaO)
Zéolithe d'Eldelfors.	1 :	3 :	12 :	4	rO = CaO.

Pour chacune de ces espèces, le rapport 1:3:12 entre les bases, et la silice reste constant ; la quantité d'eau seule varie.

167. — Recherches sur la laumonite; par MM. Malaguti et Durocher (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 325).

Les cristaux de laumonite abandonnés à l'air blanchissent et deviennent laiteux et opaques. Si on les préserve des variations atmosphériques par une couche de gomme, ils restent intacts. MM. Malaguti et Durocher ont constaté que les variations qui s'observent dans l'aspect physique, s'accompagnent de variations sensibles dans le poids. Il se fait une perte d'eau de 1 à 2 pour 100. Si les cristaux altérés par cette efflorescence sont plongés dans l'eau, ils reprennent leur éclat soyeux et leur transparence.

L'analyse de la laumonite du Huelgoet qui a donné lieu aux observations précédentes a fourni :

		Oxygène.	
Silice.....	52,467 ...	27,256 ...	10
Alumine.....	22,561 ...	10,536 ...	4
Chaux.....	9,412 ...	2,688 ...	1
Eau.....	15,560 ...	13,662 ...	5
	100,000.		

La densité du minéral est 2,290.

Les résultats de cette analyse peuvent se traduire par la formule minéralogique suivante :

$$CaS^2 + 4AS^2 + 5Aq.$$

Cette formule n'est pas tout à fait la même que celle obtenue par M. Gmelin, qui a analysé la laumonite de Huelgoet, et par M. Dufrénoy, qui a analysé celles de Cormayeur et des Etats-Unis; la formule à laquelle ils sont arrivés est :

$$CaS^2 + 3AS^2 + 4Aq.$$

Lorsque la laumonite est exposée à des températures croissantes; de 10 à 100 degrés, elle perd 3,17 pour 100 d'eau, quantité beaucoup plus grande que celle qui peut être attribuée à l'hygrométricité; c'est environ $\frac{1}{5}$ de la quantité totale ou 1 atome sur 5.

De 100 à 200 degrés, elle perd 2,91 pour 100, presque autant que de 10 à 100 degrés, ou un second atome.

De 200 à 300 degrés, elle perd seulement 1,20 pour 100.

En ajoutant toutes ces pertes successives, on voit que la diminution de poids totale éprouvée de 10 à 300 degrés est de 7,67 pour 100, c'est-à-dire exactement la moitié de la quantité d'eau normale contenue dans la laumonite.

La perte en eau subie par la laumonite lorsqu'elle est abandonnée pendant très-longtemps à l'air sec, est à peu près la même que celle qui a lieu par un échauffement de 10 à 100 degrés, c'est-à-dire de 1 atome sur 5.

168. — Analyse du titane rutile de Gourdon (Haute-Saône); par M. Salvetat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 505).

Les analyses des titanes de Gourdon et de Villeneuve, faites par M. Salvetat, ont donné :

	GOURDON.	VILLENEUVE.
Acide titanique.....	0,9796 ...	0,9847
Oxyde ferrique.....	0,0196 ...	0,0072
Perte de manipulation..	0,0008 ...	0,0081
	1,0000	1,0000.

M. Virlet accompagne ces analyses d'une notice géologique sur le gisement du titane de Gourdon, et il a reconnu que c'est le quartz qui lui sert de gangue.

169. — Réactifs des fers titanés et des sphènes; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 302).

Les réactions que fournit le titanate de fer lorsqu'on le chauffe au chalumeau avec le sel de phosphore, sont quelquefois assez douteuses. On arrive plus certainement à caractériser la présence du titane par la belle coloration violette que prend la dissolution hydrochlorique d'acide titanique par l'addition du cuivre. L'étain paraît néanmoins préférable au cuivre. Divers sphènes du Tyrol, de Salzbourg et d'Arendal, se colorent en violet foncé, lorsqu'après les avoir dissous dans l'acide hydrochlorique, on en concentre la solution en présence de l'étain. Lorsque la dissolution hydrochlorique contient du perchlorure de fer, on réduit d'abord celui-ci par l'hydrogène sulfuré, puis on précipite l'acide titanique par le carbonate de chaux. L'acide titanique est ensuite redissous, et réagit nettement avec l'étain. On peut substituer l'hydrosulfate d'ammoniaque à l'hydrogène sulfuré : on traite ensuite le précipité noir par l'acide hydrochlorique bouillant, puis on précipite toujours l'acide titanique par le carbonate de chaux.

170. — Notice sur quelques produits de décomposition des minerais de cuivre; par M. Achille Delesse (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 206).

La plupart des mines de cuivre qui sont exploitées depuis un certain nombre d'années, présentent divers produits de décomposition contenant du cuivre, et dont la formation se continue tous les jours; ils se déposent le plus ordinairement autour des puits et des galeries d'exploitation, comme le font les stalactites, ou bien quelquefois ils sont entraînés et tenus en suspension à l'état gélatineux dans les eaux qui sortent des mines.

Sous le rapport de la couleur aussi bien que de la composition, on peut établir deux catégories dans ces produits; la première comprend les produits dont la nuance varie du blanc bleuâtre au bleu de ciel, au bleu verdâtre et au vert; la seconde comprend ceux qui sont noirs ou brun noirs. Un même morceau peut, du reste, présenter la réunion de toutes ces variétés.

PREMIÈRE CATÉGORIE.

On a d'abord fait l'analyse chimique de trois échantillons appartenant à la première catégorie.

	PIÉMONT.		TOSCANE.	
	I. Saint-Marcel.	II. Temperino.	III. Temperino.	
	1	2	1	2
Silice	13,2	10,1	35,7	20,2
Alumine	14,2	14,8	17,5	17,6
Oxyde de cuivre	...	35,8	14,8	28,0
Eau	...	36,7	28,0	32,3
Oxyde d'antimoine	...	2,0	...	...
Alcali	...	...	traces	...
Carbonate de chaux	...	...	2,8	1,3
Sulfate de chaux	...	...	1,2	...
Matière organique	...	0,6	...	...

On pourrait admettre que tous ces produits de décomposition sont principalement formés par un silico-aluminate de cuivre hydraté ayant pour formule :

$$CuO, SiO^3 + CuO, Al^2O^3 + 10HO,$$

et qu'ils peuvent être mélangés de diverses proportions d'eau hygrométrique, de silice et peut-être même d'alumine.

DEUXIÈME CATÉGORIE.

Il reste maintenant à parler d'une deuxième catégorie de produits de décomposition des mines de cuivre ; ce sont ceux qui sont noirs ou bruns noirs.

Il y en a qui sont noirs compactes et qui ont un éclat gras résinoïde ; pulvérisés, ils donnent une poudre brune ; tantôt ils présentent des couches parallèles à celles des stalactites, et tantôt, au contraire, ils forment de petites taches isolées, disposées d'une manière très-irrégulière au milieu des produits précédents.

On a examiné une variété du produit précédent qui forme des couches spongieuses, pulvérulentes, tachant fortement les doigts, et ayant une couleur brun foncé ; elle était recouverte et même complétement entourée par des couches d'un vert bleuâtre, qui devait être d'une origine postérieure.

Une analyse quantitative, exécutée sur de la matière préalablement desséchée, a donné :

Silice	8,33
Oxyde de cuivre	6,66
Oxyde de manganèse, alumine et fer	64,96
Carbonate de chaux	2,51
Magnésie et soude	0,14
Eau	17,40
	100,00

On n'a pas dosé l'oxyde de manganèse; mais en le séparant, on a reconnu qu'il formait plus des trois quarts du précipité; l'autre quart était de l'alumine, et il n'y avait que des traces de fer.

En résumé, les produits de la deuxième catégorie, qui se trouvent plus particulièrement dans l'intérieur des stalactites, sont formés d'oxyde de cuivre anhydre ou d'oxyde de manganèse hydraté, suivant qu'ils sont noirs ou bruns; ces oxydes sont mélangés en diverses proportions avec de la silice et de l'alumine.

Les hydrosilicates de cuivre des divers terrains sont des produits de décomposition.

L'examen des échantillons d'hydrosilicates de cuivre qui se trouvent dans les divers terrains et dans les mines en exploitation, aussi bien que dans les principales collections de minéralogie de Paris, et en particulier dans celles du Jardin du Roi et de l'École des mines, a fait voir à M. Delesse qu'ils présentent tous la plus grande ressemblance avec les produits de décomposition moderne des mines de cuivre qui viennent d'être étudiées, et qu'ils ont nécessairement la même origine.

Après avoir donné une comparaison suivie des produits artificiels qui précèdent, avec les hydrosilicates de cuivre de divers terrains, M. Delesse ajoute : « on voit qu'il serait peut-être opportun de ne pas regarder comme autant d'espèces différentes les nombreuses variétés d'hydrosilicates de cuivre adoptées jusqu'ici; car leur nombre peut, pour ainsi dire s'accroître indéfiniment. Vauquelin pensait déjà que c'étaient des mélanges d'oxyde de cuivre hydraté avec la silice; mais il résulte de ce qui a été dit précédemment qu'il y a incontestablement combinaison de la silice avec l'oxyde de cuivre et l'eau : seulement, les variétés que les hydrosilicates présentent dans la couleur, tiennent à des proportions variables de silice mélangée, comme cela a été observé dans les produits modernes et à la quantité

d'eau ; car, en les desséchant, on peut les faire passer du bleu au vert.

« Il convient, par la même raison, de ne pas créer davantage des espèces minérales nouvelles pour désigner les parties noires ou brunes qui accompagnent l'hydrosilicate vert ; car ce sont des mélanges d'oxyde de cuivre, d'oxydes de manganèse et de fer avec de la silice, ou même de l'alumine avec l'hydrosilicate vert.

« On voit aussi que les hydrosilicates de cuivre doivent être rangés, par rapport aux minéraux antimoniés et sulfurés de cuivre, dans la classe de ceux que M. Haidinger appelle minéraux parasites. Tout porte même à croire que dans un grand nombre de cas, comme par exemple, pour les terrains stratifiés, cela doit être étendu aussi aux substances que nous avons reconnu les accompagner d'une manière à peu près constante, et qui sont surtout l'oxyde noir ainsi que les carbonates de cuivre. »

Mode de formation.

Pour se rendre compte de la manière dont l'hydrosilicate de cuivre a pu se former dans la nature, on peut observer que dans la plupart de ses gisements le cuivre se trouve à l'état de minerai sulfuré et surtout de cuivre pyriteux ; par l'action de l'air atmosphérique, les pyrites se décomposent, et le premier produit de cette décomposition est du sulfate de cuivre qui, comme on le sait, sort en abondance des anciennes galeries, comme cela a lieu dans les mines de Hongrie. Mais souvent aussi, il arrive que ce sulfate, qui exerce des réactions acides, décompose les roches formant la gangue du minerai à travers lequel il s'infiltre ; il entraîne alors avec lui, ou même il dissout beaucoup mieux que ne le ferait de l'eau pure, la silice, l'alumine, les oxydes de fer, de manganèse, et les alcalis qui entrent dans la composition des roches qui ont été attaquées.

Quand il rencontre du carbonate de chaux, il doit nécessairement se produire un phénomène de double décomposition ; du sulfate de chaux se précipite, et en même temps de l'hydrate d'oxyde de cuivre est déposé ; mais la silice et l'alumine qui étaient tenues en dissolution à l'aide du sulfate de cuivre ne tardent pas à être déposées ; la silice, à l'état naissant, se porte sur l'hydrate de cuivre, pour lequel elle a beaucoup d'affinité ; car on sait que dans l'analyse d'un silicate de cuivre, il est très-difficile de séparer les dernières parties d'oxyde de cuivre de la silice ; on conçoit donc, d'après cela, la formation de

l'hydrosilicate d'alumine et de cuivre. On conçoit aussi la présence du carbonate de cuivre, celle du carbonate et du sulfate de chaux, celle du sulfate de plomb et des oxydes de fer et de manganèse.

Il peut, du reste, se former des produits de décomposition contenant de l'hydrosilicate de cuivre avec du sulfate, comme cela résulte d'une analyse faite par M. Berthier, sur un échantillon du Chili.

Souvent on trouve aussi du cuivre natif et du cuivre oxydulé qui accompagnent des morceaux contenant de l'hydrosilicate : or, on pourrait se rendre compte de leur formation en admettant qu'elle est due à la réduction de l'oxyde de cuivre par des matières organiques, à l'aide de la chaleur développée par la transformation des pyrites.

Du reste, la forme concrétionnée qu'affectent presque toutes ces substances est une preuve nouvelle de leur origine, et démontre qu'elles sont des produits analogues aux stalactites, et qu'elles proviennent de la décomposition des pyrites de cuivre; cette forme peut surtout s'observer très-bien sur la malachite verte de Sibérie, qui sert aux objets d'ornement, et sur les oxydes de manganèse.

Les parties brunes et noires se formeront quand l'oxyde de cuivre déposé n'aura pas rencontré de silice ou ne sera pas combiné avec elle, et l'on conçoit qu'il pourra alors passer à l'état d'oxyde noir. D'après les analyses qui précèdent, la liqueur qui produit les infiltrations doit dans ce cas contenir des bases en excès, qui sont les oxydes de fer et de manganèse, lesquels sont mélangés avec la silice et l'oxyde de cuivre; le mode de dépôt de l'oxyde de fer et de l'oxyde de manganèse est du reste le même que dans le phénomène général de décomposition des roches dont M. Ebelmen a entrepris l'étude, et dont le phénomène qui nous occupe n'est qu'un cas particulier.

171. — Sur la cryptolithe; par M. Woehler (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 424).

Ce nouveau minéral, pour lequel M. Woehler propose le nom de cryptolithe, en raison de la disposition particulière qu'il affecte, est un phosphate de protoxyde de cérium. Il se trouve enveloppé, caché en quelque sorte dans les apatites verdâtres et rougeâtres d'Arendal, en Norwége, et on l'aperçoit lorsqu'on plonge ces apatites en gros morceaux dans l'acide nitrique étendu. A mesure que la masse se dissout, on voit apparaître à sa surface des aiguilles cristallines d'une ligne de longueur, très-déliées, parallèles les unes aux

autres, qui sont insolubles dans cet acide. Ces petits prismes sont la cryptolithe. Généralement on l'obtient mélangée avec des particules de fer magnétique, de hornblende et d'un minéral rose hyacinthe qu'on en sépare enfin complétement par un triage, des lavages et un traitement par l'acide chlorhydrique concentré. L'apatite dont M. Woehler a disposé n'en renfermait que très-peu, 2 à 3 pour 100 de son poids. En outre, cette substance ne se rencontre pas dans toutes les apatites d'Arendal, et, en se servant de gros morceaux, on remarque qu'elle est bornée à certains points, particulièrement aux points rougeâtres. Dans les apatites tendres jaunes de Snarum, en Norwége, on n'a pas pu la découvrir.

C'est un minéral cristallisé composé, ainsi qu'on a pu s'en assurer, par des sections et sous des grossissements très-forts, de prismes à six pans, de couleur de vin paillé très-pâle. Son poids spécifique $= 4,6$; toutefois ce chiffre, vu la petite quantité dont on a disposé pour le déterminer, ne peut être considéré que comme une approximation. Une calcination modérée ne l'altère pas et il ne perd rien de son poids.

Après s'être assuré par divers essais qualitatifs que le minéral ne renfermait que de l'acide phosphorique et du protoxyde de cérium, avec une proportion infiniment petite de protoxyde de fer, M. Woehler a procédé à son analyse quantitative au moyen de l'acide sulfurique concentré, qui l'a décomposé complétement par la chaleur après qu'il a été réduit en poudre fine. A mesure que l'acide réagit, il se transforme en une masse sèche, terreuse, absolument comme la cérite. Cette masse s'est complétement dissoute dans l'eau, et quand on a évaporé et concentré, il s'est déposé de petits cristaux brillants de sulfate de cérium. $0^{gr},521$ de minéral ont été traités de cette manière : la masse dissoute dans un peu d'eau et la dissolution mélangée avec plusieurs fois son volume d'une dissolution saturée et bouillante de sulfate de potasse. On en a précipité le protoxyde de cérium sous la forme d'un sel double bleu et pulvérulent qu'on a lavé avec une solution saturée de sulfate de potasse. La liqueur ayant été filtrée, l'ammoniaque a précipité $0^{gr},014$ de phosphate d'oxyde de fer, correspondant à 1,516 pour 100 de protoxyde et 1,002 pour 100 d'acide phosphorique.

La solution filtrée de ces précipités a été mélangée à du carbonate d'ammoniaque et à du sulfate de magnésie, et le précipité lavé avec de l'ammoniaque caustique étendue a donné $0^{gr},217$ de phosphate de

magnésie calciné = 26,37 pour 100 d'acide phosphorique. Le sel double de cérium a été dissous complétement dans de l'eau chaude aiguisée d'acide hydrochlorique. Cette solution, précipitée par un excès de potasse caustique, a donné 0gr,384 d'oxyde de cérium brun foncé après la calcination. Il en résulte que 100 parties de cryptolithe renferment :

Oxyde de cérium.....	73,70
Oxydule de fer.....	1,51
Acide phosphorique.....	27,37
	102,58.

L'excédant de poids provient de ce que le cérium a été pesé à l'état d'oxyde, tandis qu'il est évidemment dans le minéral, et, ainsi que l'indique la couleur, à l'état de protoxyde. Les connaissances imparfaites encore que l'on possède sur les oxydes de cérium, de didyme et de lanthane, et le défaut de moyens sûrs pour séparer ces trois oxydes les uns des autres, ne permettent pas à l'auteur de décider si tous trois ne seraient pas contenus dans l'oxyde séparé de la cryptolithe. Cet oxyde possède les propriétés suivantes : il a une couleur brun cannelle ; mouillé avec de l'acide azotique concentré, évaporé et calciné, puis traité aussitôt par l'acide azotique étendu, il s'en dissout une petite portion qu'on en précipite sous forme gélatineuse par l'ammoniaque, mais qui, par la digestion dans la liqueur, devient pulvérulente et cristalline. Quand on le sature, ce précipité devient d'un beau brun cannelle clair. L'acide azotique étendu le dissout avec dégagement de gaz.

La dissolution a une couleur rose pâle. Une solution saturée et chaude de sulfate de potasse en précipite un sel double pulvérulent et jaune citron. L'oxyde brun extrait par l'acide azotique étendu a été dissous par de l'acide chlorhydrique concentré avec dégagement de gaz et une coloration en jaune pâle. Quand on verse dans la liqueur du carbonate d'ammoniaque en excès, il se forme un précipité gélatineux avec une faible nuance bleuâtre. La solution, filtrée, est jaune pâle et dépose, quand on la chauffe, un précipité jaunâtre qui, par la calcination, redevient brun cannelle. La même coloration se reproduit par la calcination du précipité gélatineux.

D'après ces résultats, il est évident que l'oxyde séparé de la cryptolithe ne contient ni de la zircone ni de la thorine, et que, par l'ab-

sence de cette dernière, ce minéral, indépendamment de la différence de sa composition, se distingue d'une manière notable de la monasite et de l'edwarsite, qu'on sait lui être identique.

172. — Sur la présence du spathfluor, de l'apatite et de la chondrodite dans la pierre calcaire; par M. J. Dana (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 245).

Ces différentes substances ont été trouvées dans le carbonate de chaux. L'auteur fait remarquer à ce sujet que les coraux ont une composition qui expliquerait très-bien la formation de ces minéraux en admettant l'analogie d'origine du terrain calcaire et du corail. Il rappelle que le fluorure de calcium est sensiblement soluble dans l'eau, et que les eaux de la mer en renferment.

173. — Analyse d'une stalactite du Vésuve; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 300).

Cette substance se présente sous forme de masses sphériques amorphes. Elle est d'un jaune pâle, et se comporte au chalumeau comme les concrétions calcaires. Chauffée dans un tube de verre, elle dégage une grande quantité d'eau. M. Kobell, qui l'a achetée d'un marchand d'Herculanum comme stalactite provenant du Vésuve, ne sait rien de plus précis sur son origine.

L'analyse a donné :

		Oxygène.
Acide carbonique....	33,10 ...	23,37
Chaux.....	25,22 ...	7,06
Magnésie.....	24,28 ...	9,39
Eau.....	17,40 ...	15,46.

Ces nombres s'accordent avec les formules :

$$CO^2, MgO, 4HO + (CO^2)^2, (MgO, CaO)^3.$$

Cette substance correspondrait à la magnésie blanche : la chaux y suppléerait la magnésie.

174. — Note sur la buratite, nouveau minéral, par M. Delesse (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVIII, p. 478).

Ce minéral est un hydrocarbonate de zinc, de cuivre et de chaux en proportions déterminées; il est en aiguilles radiées bleuâtres. Sa pesanteur spécifique est 3,320.

Sa composition est, d'après l'analyse de M. Delesse :

				Oxygène.	Rapport.
Acide carbonique et eau	29,90	..	100		
Somme des oxydes....	70,10				
Acide carbonique.....	21,45	..		16,60 ...	2
Oxyde zincique.....	32,02	..	6,31		
Chaux.....	8,62	..	2,42	14,67 ...	2
Oxyde cuivrique.....	29,46	..	5,94		
Eau.....	8,45	..		7,51 ...	1

Les rapports entre les éléments conduisent à la formule :

$$2(ZnO, CuO, CaO)\ CO^2 + HO.$$

175.—Carbonate de chaux hydraté naturel; par M. Th. Scheerer (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 381).

Ce carbonate de chaux fut trouvé par le professeur Boeck dans un ruisseau, où il existait sous forme de petits cristaux incrustés dans des morceaux de bois. Ils perdaient 48 pour 100 par une légère chaleur. Quelque temps après, la chaleur atmosphérique ayant augmenté, la déshydratation se fit spontanément, et l'on ne trouva plus dans le ruisseau qu'une vase cristalline de carbonate de chaux anhydre. Les cristaux primitifs contenaient un mélange de 1 pour 100 de matériaux organiques détachés du bois.

Ce sel est le même carbonate qui fut analysé par M. Pelouze et par M. Salm-Horstmar; il se représente par

$$CO^2, CaO, 5HO.$$

On sait qu'en l'arrosant avec de l'alcool absolu bouillant il perd 2 équivalents d'eau et devient

$$CO^2, CaO, 3HO.$$

176.—Sur la struvite, nouveau minéral; par M. Ulex (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 124).

En creusant les fondations de l'église de Saint-Nicolas, à Hambourg, on a trouvé de nombreux cristaux dont les plus gros ont jusqu'à un pouce de longueur et pèsent de 1gr,4 à 1gr,8. Leur forme primitive est le prisme droit rhombique; ils sont transparents, d'un jaune léger, renfermant pour la plupart une matière

organique qui les rend plus ou moins opaques; plus durs que le talc, ils sont rayés par le gypse, et leur poids spécifique est 1,7. Leur solubilité est faible, et par conséquent ils sont insipides.

Chauffés jusqu'au rouge, ils abandonnent de l'eau, de l'ammoniaque et deviennent phosphorescents; fondus au chalumeau, ils donnent un verre incolore qui, par le refroidissement, forme un émail blanc.

Les principes constituants de ce sel sont l'acide phosphorique, la magnésie, l'ammoniaque et l'eau. En le dissolvant dans l'acide hydrochlorique et précipitant par l'ammoniaque, on obtient une poudre cristalline qui présente au microscope la forme bien connue du phosphate ammoniaco-magnésien.

L'analyse a montré que ces cristaux possèdent en effet une composition qui permet de les représenter par :

$$PhO^5, 2MgO, AzH^3, HO, 12HO;$$

c'est-à-dire que c'est le même sel qu'on rencontre dans beaucoup de secrétions animales et dans l'urine putréfiée.

Ce sel ne s'altère pas à l'air. M. Graham a fait la remarque que le phosphate ammoniaco-magnésien, préparé artificiellement et chauffé à 100 degrés, perd 10 équivalents d'eau sans dégagement d'ammoniaque. Les cristaux naturels peuvent supporter une température de 120 degrés sans perdre d'ammoniaque. Ils abandonnent aussi 10 équivalents d'eau.

Le terrain où l'on a rencontré ces cristaux consiste en une masse de tourbe formée par la putréfaction de débris organiques ou de fumiers provenant d'un vieux château incendié et détruit en 1072.

L'auteur termine par quelques indications analytiques sur cette tourbe, qui perd par dessiccation la moitié de son poids et contient çà et là des fragments de végétaux non décomposés et du phosphate de fer.

177. — Sur la guanite; par M. Teschemacher (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 546).

En explorant les gisements de guano de la côte d'Afrique, on a trouvé de nombreux cristaux parfaitement distincts et brillants, dont M. Teschemacher a pu mesurer les angles; la forme primitive paraît être le prisme rhomboïdal droit.

L'analyse montre qu'ils contiennent :

Ammoniaque	14,30
Magnésie	17,00
Acide phosphorique	30,40
Eau	38,10
	99,80

Ces nombres s'accordent avec la formule :

$$PhO^5, MgO, AzH^3 + 5HO.$$

Ce sel est donc un phosphate ammoniaco-magnésien naturel. M. Teschemacher propose de lui donner le nom de *guanite*. Sa densité est de 1,65 et sa dureté 2.

On trouve avec ce sel, dans les couches de guano, du phosphate d'ammoniaque et du bicarbonate d'ammoniaque.

M. Teschemacher signale encore dans ces gisements des débris de coquilles en petites masses arrondies, dans lesquelles l'examen microscopique a fait découvrir des nummulites.

Ces débris ont pour composition :

Carbonate de chaux	37,50
Carbonate de magnésie	32,50
Phosphate de chaux	12,00
Eau avec ammoniaque et matière animale	12,00
Sable	3,00
Sulfates et chlorures alcalins	2,50
	99,50

178. — Martinsite, sel trouvé dans une mine de sel à Stassfurth ; par M. Karsten (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 127).

M. Karsten a fait un mot nouveau, le martinsite, pour désigner un sel extrait des mines de Stassfurth, et consistant en sulfate de magnésie 9,02, et chlorure de sodium 90,98, ce qui correspondrait à 10 équivalents de chlorure de sodium et 1 équivalent de sulfate de magnésie. Ce sel est anhydre. Est-ce un mélange ou une combinaison ? La définition que donne M. Karsten est trop peu détaillée pour prononcer.

179. — Mémoire sur les gisements de muriate de soude de l'Algérie; par M. H. Fournel (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 541).

Le muriate de soude est répandu à profusion dans les terrains qui constituent le sol de l'Algérie. Il suffit pour ainsi dire de jeter les yeux sur la carte du pays pour en acquérir la preuve. On y voit une innombrable quantité de *ruisseaux de sel* ou *salés* (Oued-Mélah); les étangs ou lacs dénommés de même ne sont pas moins abondamment répandus. Il faut ajouter à ces eaux salées la présence d'énormes bancs de sel gemme, qu'on atteint à quelques mètres au-dessous du sol, et même la présence de véritables montagnes de sel qui s'élèvent à une assez grande hauteur au-dessus des plaines.

M. Fournel décrit ces gisements, et analyse les principaux échantillons de sel gemme; il donne aussi un très-grand nombre de résultats analytiques sur la composition des eaux salées. Nous ne saurions reproduire toutes ces indications; mais nous nous faisons un devoir, en raison de leur utilité, d'en rappeler l'existence.

180. — Nouveau gisement de sulfate de magnésie; par M. Jules Bouis (*L'Institut*, n° 634, p. 72).

L'auteur a découvert un nouveau gisement de sulfate de magnésie à Fitou (Aude). Ce sel naturel ou epsomite se rencontre en masse dans très-peu de lieux. On le signale en Castille et dans les dépôts salifères de Catalogne, en Arragon; on l'indique aussi dans l'Indiana, États-Unis, sous des formes différentes et quelquefois en masses de 500 grammes à 5 kilogrammes. Il y est en efflorescence et mêlé de nitrates de chaux et d'alumine, de sulfates de chaux et de fer, de carbonate et de nitrate de magnésie. Dans les carrières d'exploitation de Fitou, le sel de magnésie nouvellement découvert est à l'état de filon de $0^m,07$ à $0^m,08$ de puissance, coupant obliquement des couches gypseuses. Il est blanc, cristallisé en prismes aplatis, et présente en masse une structure fibreuse; sa saveur est amère et sa solubilité complète; il a fourni à l'analyse :

Acide sulfurique....	34,37
Magnésie.....	17,30
Eau.....	48,32
	99,99

ce qui donne la formule :

$$SO^3, MgO + 6HO.$$

181.—Mellite de Moravie blanche et jaune; par M. Glocker (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 52, t. XXXVIII, p. 321).

La carrière de grès vert de Walchow et d'Obora, près de Boskowitz, dans le nord du cercle de Brunner, en Moravie, a déjà fourni du rétinite. On vient d'y retrouver encore la mellite jaune dont M. Glocker donne une définition qui ne la distingue en rien de la mellite anciennement connue; mais de plus on y a constaté l'existence d'une nouvelle espèce de mellite blanche.

La mellite blanche est contenue dans le grès vert. Les échantillons dont M. Glocker a disposé sont cristallisés, à grain fin; on y reconnaît un agrégat de petits cristaux imparfaitement formés où il est assez difficile de retrouver l'octaèdre. Les grains isolés sont en partie limpides et diaphanes, en partie d'un éclat vitreux et demi-transparents. Ils sont d'un blanc grisâtre qui, par places, tire sur le jaune.

Les réactions ne distinguent pas cette nouvelle espèce de la mellite jaune.

M. Duflos, à qui l'examen chimique fut confié, s'est borné à constater la perte que la chaleur fait supporter à cette substance curieuse. Elle s'est trouvée sensiblement égale à la perte de la mellite jaune, placée dans les mêmes circonstances. Il est bien regrettable qu'il n'ait été fait aucun dosage des éléments organiques contenus dans les échantillons dont disposait M. Duflos.

182. — Note sur quelques minéraux de l'Algérie; par M. E. Renou (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 547).

Nous transcrivons les indications que fournit M. Renou dans sa note : « Il existe au sud-est de la Calle, près de la frontière de Tunis, une chaîne de montagnes composée de grès qui appartiennent au terrain crétacé supérieur, et couvertes de bois de chênes verts et de liéges. Du pied du versant occidental, sortent plusieurs sources thermales vitrioliques qui déposent du sous-sulfate de peroxyde de fer sur leurs bords; ces eaux, encore chargées de sulfate de fer, se jettent bientôt dans un ruisseau chargé de tanin, et y forment un

dépôt assez volumineux, léger, sans consistance, qui n'est autre que la base de l'encre à écrire.

« Je ne sache pas qu'on ait jusqu'ici cité cette combinaison dans la nature; elle constitue donc un minéral nouveau qui prend naturellement place auprès de la humboldtite ou fer oxalaté.

« Les environs de Bone sont formés de roches anciennes consistant en gneiss ordinaire, gneiss à tourmaline, schiste micacé, talqueux, etc.; ces schistes, très-riches en minéraux, sont traversés par des roches composées de grenat, de pyroxène, d'amphibole, d'épidote, de feldspaths, etc.; l'un de ces feldspaths domine en quelques endroits à l'exclusion de tous les autres minéraux et constitue alors une roche blanche qui présente le même aspect que le calcaire ancien à petites lames; roches qui se présentent aussi dans les environs et constituent le marbre d'Hippone, connu des Romains.

« Cette roche n'a pas l'aspect entièrement homogène; mais il m'a été impossible d'en extraire deux minéraux distincts; je l'ai trouvée composée de :

		Oxygène.
Silice	0,782	0,405
Alumine et un peu de fer	0,143	0,067
Chaux	0,087	0,024
	1,012	

« La roche paraît donc formée de quartz et d'un feldspath de même formule que l'orthose $CaS^3 + 3AlS^3$, mais à base de chaux et analogue à celui qu'a cité M. Beudant (t. II, p. 111). La rareté de ce minéral m'a engagé à faire connaître le résultat de mon analyse.

« Les mêmes roches schisteuses des environs de Bone contiennent une grande quantité de staurotides, de disthènes et de macles; ces dernières offrent les mêmes apparences qu'en Europe : elles présentent des prismes mal formés, dont le centre est occupé par une matière noirâtre; mais, en étudiant ces roches avec attention, on trouve qu'en certains endroits les macles passent insensiblement à un minéral beaucoup plus pur, dont les cristaux deviennent plus nets et plus gros; ce minéral est rose, sa densité est 3,10; il est très-fragile, et, malgré l'obstacle qu'oppose cette fragilité, il raye le quartz; sa forme s'approche du prisme rhomboïdal droit de 93,5 degrés, avec une bordure peu distincte sur les arêtes de la base; mais il est probable que cette forme doit être un prisme non symétrique; car

il y a deux clivages inégalement faciles. Les cristaux les plus purs renferment un prisme central de couleur vert bouteille, de sorte que la tendance à former une partie centrale distincte, se retrouve jusque dans les cristaux les plus purs.

« Un triage et une préparation mécanique faits avec soin, et tels que me le permettaient les grandes quantités de matière que j'avais recueillies, m'ont permis d'obtenir ce minéral dans un état de grande pureté. L'analyse m'a donné pour sa composition :

		Oxygène.
Silice.	0,366 . . .	0.190
Alumine. . .	0,619 . . .	0,289
	0,985	

« Il y avait, de plus, une faible quantité de magnésie que la masse de sels de potasse ne m'a pas permis d'évaluer. L'attaque ayant eu lieu par la potasse caustique, j'ai repris une seconde fois la silice et l'alumine, très-incomplétement séparées la première fois, comme cela a presque toujours lieu en pareil cas.

« La formule minéralogique des macles est donc Al^3S^2, ce qui fixerait en même temps la composition de l'andalousite, qu'on a toujours soupçonnée d'appartenir à la même espèce. »

183. — Analyses de minéraux de Saxe; par M. Karsten (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 162).

Andalousite de Weitschen dans la vallée de Tribisch.

Ce minéral est infusible au chalumeau; dans le borax il se dissout complétement mais avec peine; et se comporte de même avec le sel de phosphore. L'acide hydrochlorique ne l'attaque que difficilement. L'analyse avec quatre fois son poids de carbonates de soude et de potasse a fourni :

Silice.	37,51
Alumine.	60,01
Oxyde de fer.	1,49
Chaux.	0,48
Magnésie.	0,46
Oxyde de manganèse. .	traces
	99,95

La formule correspondante $3Al^2O^3,2SiO^3$, s'accorde ainsi avec celle de l'andalousite de Fahlun et du disthène.—Sa densité est de 3,152.

Spath manganique de la mine de Alte Hoffnung, près de Voigtsberg.

Chauffé dans un ballon de verre ce minéral décrépite, dégage un peu d'eau et brunit. Dans l'acide hydrochlorique il se dissout avec effervescence et sans résidu. Outre les oxydules de manganèse et de fer, la solution contient de la chaux et de la magnésie.

Densité = 3,553.

Carbonate	de protoxyde de manganèse.	81,42
id.	de chaux.....	10,31
id.	de magnésie.....	4,28
id.	de protoxyde de fer.....	3,10
Eau.....		0,33
		99,44

Lardite (*de la même mine*).

Au chalumeau cette substance commence par brunir, puis redevient blanche. Chauffée dans un ballon, elle ne donne que des traces d'humidité, mais exhale cette mauvaise odeur propre à la plupart des minéraux riches en magnésie. La flamme extérieure lui communique une teinte jaune de cire. Elle se dissout complétement mais avec lenteur dans le borax; le verre encore chaud est jaune pâle, et devient incolore par le refroidissement. La lardite pulvérisée et bouillie avec de l'eau donne une liqueur qui, filtrée et évaporée fournit une masse saline dans laquelle, à l'aide de la loupe, on distingue clairement de petits cubes. Cette masse consistait en chlorure de sodium et sulfate de chaux.

Par l'acide sulfurique, on n'a pu y découvrir d'acide fluorhydrique. Par une calcination prolongée elle n'a perdu que 0,20 pour 100 de son poids. Sa densité est de 2,795. Résultats de l'analyse :

Acide silicique.....	66,02
Magnésie.....	31,94
Protoxyde de fer.....	0,81
Soude et potasse.....	0,75
Perte par l'ignition.....	0,20
Chlorure de sodium et sulfate de potasse.	traces
	99,72

La lardite est donc un silicate de magnésie anhydre.

Pseudomorphoses de la serpentine dans les formes du grenat.

M. de Freiesleben a déjà constaté que l'on trouve dans les environs de Schwarzenberg, des cristaux de grenat transformés en serpentine. Un bel échantillon de serpentine métamorphosé en grenat a été examiné et analysé par M. Kersten.

Cette serpentine est d'un noir vert et par place d'un vert brunâtre. A la loupe on distingue dans sa masse un mélange de particules métalliques attirables par l'aimant.

Cette serpentine pseudomorphique contient 82,50 pour 100 d'une substance minérale terreuse analogue à la serpentine, et 17,5 de pierre d'aimant.

L'eau bouillante enlève à la serpentine pulvérisée une petite quantité de sel marin.

100 parties de serpentine pulvérisée exempte de pierre d'aimant contiennent :

Acide silicique.....	41,50
Magnésie.....	40,34
Protoxyde de fer.....	4,10
Oxyde de manganèse.....	0,50
Soude.....	0,42
Eau.....	12,87
Chaux et bitume.....	traces
	99,73

Rutile de Freiberg.

Il s'agit de deux variétés, l'une noir de poix, l'autre rouge de sang, trouvées dans des blocs de grès vert. En employant la méthode de M. Rose, la variété noire, dont la densité est de 4,242, a fourni :

Acide titanique.....	96,75
Oxyde de fer.....	2,40
	99,15

Ce rutile ne se distingue des autres variétés de rutiles que par un peu plus de fer, ce qui, cependant, n'explique nullement sa couleur noire, sa non transparence, et les diverses colorations déterminées par la chaleur.

Aussi bien avant qu'après l'extraction des particules de fer magnétique, il devient transparent et rouge de sang et donne après la calcination une poussière orange.

Les variétés décrites par M. Rose ne changent pas de couleur, même dans le four à porcelaine.

La variété rouge et transparente devient, par une faible calcination, plus claire et plus transparente, et après la calcination ses feuilles minces offrent, par rapport à la couleur, la transparence et l'éclat, beaucoup d'analogie avec l'argent rouge.

Analyses de diverses espèces de feldspath du gneiss de la carrière du Fursten-Stollns.

La plus commune est un ortoclas ou feldspath de potasse, dans lequel une partie de la potasse est toujours remplacée par de la soude et de la chaux.

Densité, 2,510 — 2,554.

Analyse :

Acide silicique	65,52
Alumine	17,61
Oxyde de fer	0,80
Chaux	0,94
Potasse	12,98
Soude	1,70
Magnésie et oxyde de manganèse	traces
	99,55

Par la calcination ce feldspath a toujours perdu de 0,25 à 0,30 pour 100.

L'autre espèce est olive et parfois d'un vert pâle; elle est plus fusible que l'ortoclas, donne un verre laiteux et jaunit constamment la flamme du chalumeau. En poudre fine elle est faiblement attaquée par l'acide hydrochlorique bouillant.

Densité 2,634 — 2,653.

Analyse :

Acide silicique	62,97
Alumine	23,48
Oxyde de fer	0,51
	86,96

Report...	86,96
Chaux.....	2,83
Soude.....	7,24
Potasse.....	2,42
Magnésie.....	0,24
Oxyde de manganèse...	traces
	99,69

Formule :

$$SiO^3, RO + 2SiO^3, R^2O^3 ;$$

c'est donc un oligoclas.

La troisième espèce, qui au lieu de mica est presque toujours accompagnée d'un chlorite clair et tendre, fond plus facilement que l'ortoclas et donne un verre transparent rempli de bulles. Il jaunit la flamme du chalumeau. L'acide hydrochlorique à chaud ne l'attaque pour ainsi dire pas.

Densité = 2,530.

Analyse :

Acide silicique.....	67,92
Alumine.....	18,50
Oxyde de fer.....	0,50
Chaux.....	0,85
Magnésie.....	0,42
Soude.....	8,01
Potasse.....	2,55
Oxyde de manganèse...	traces
	98,75

La formule correspondante $SiO^3, RO + SiO^3, R^2O^3$, est celle de la tétartine; ce feldspath est donc une péricline qu'il faut regarder en partie comme espèce particulière, en partie comme une variété de la tétartine ou de l'albite.

Ces analyses confirment les observations de M. Abich sur la combinaison des diverses espèces du genre feldspath. On remarque aussi une relation constante entre l'accroissement de la densité et celui des proportions de chaux et d'alumine, en même temps qu'une moindre quantité d'acide silicique et le remplacement de la potasse par la soude et la chaux.

184. — Analyses de minéraux russes ; par M. R. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 175).

Cuivres phosphatés.

En visitant les riches mines de cuivre de Nischnotagilsk dans l'Oural, M. Hermann eut l'occasion de reconnaître qu'on y rencontre fréquemment et plus que partout ailleurs des phosphates de cuivre naturels. Ceux de Tagilsk, sont : le libéthénite, la phosphorocalcite, l'ehlite et deux autres encore dont l'un jusqu'à présent fut confondu avec la phosphorocalcite et que M. Hermann a nommé *dihydrite*, et dont l'autre, *le tagilithe*, est entièrement nouveau. On voit ainsi qu'à l'exception du trombolithe de Plattner, on trouve à Tagilisk toutes les espèces de cuivres phosphatés qui seraient au nombre de six.

1° Libéthénite.

Ce minéral se distingue par sa forme cristalline et sa couleur olive. Chauffés dans le ballon, les cristaux dégagent de l'eau et deviennent plus foncés, presque noirs, mais conservent leur forme et leur éclat.

Après avoir fourni plusieurs détails sur son mode d'analyse, l'auteur donne les nombres qui suivent :

Oxyde de cuivre....	65,89
Acide phosphorique..	28,61
Eau.....	5,50
	100,00

Ce qui s'accorde avec la formule :

$$PhO^5 + 4CuO + HO\tfrac{1}{2}.$$

Une analyse de M. Kühn avait donné un peu moins et une autre de M. Berthier un peu plus d'eau. De sorte que ce phosphate de cuivre paraît offrir avec les mêmes rapports d'oxyde et d'acide des quantités d'eau qui varient comme 1, 1 $\frac{1}{2}$ et 2 équivalents d'eau.

2° Dihydrite.

Ce nom vient de ce que ce minéral contient 2 équivalents d'eau ; l'auteur l'a choisi pour le distinguer de la phosphorocalcite qui possède la même forme.

Pour résultats de l'analyse on obtient :

Oxyde de cuivre		68,211
Acide phosphorique		25,304
Eau	(A) 6,28 / (B) 6,69 moyenne	6,485
		100,000

Formule :

$$PhO^5 + 5CuO + 2HO.$$

laquelle donne :

5CuO	=	2478,5	68,92
$1PhO^5$	=	892,3	24,83
2HO	=	225,0	6,25
		3595,8	100,00

La même composition se retrouve presque exactement dans le cuivre phosphaté de Rheinbreitenbach, analysé par Arfwedson, et qui est sans doute également une dihydrite.

3° Phosphorocalcite.

C'est le minerai qu'on rencontre le plus fréquemment. A Tagilsk on le trouve quelquefois en masse compacte de plusieurs livres pesant.

Les données sur sa composition varient beaucoup; trois variétés ont été analysées; deux de Tagilsk, une de Rheinbreitenbach.

1°	Oxyde de cuivre	68,75
	Acide phosphorique	23,75
	Eau	7,50
		100,00
2°	Oxyde de cuivre	67,73
	Acide phosphorique	23,47
	Eau	8,80
		100,00
3°	Oxyde de cuivre	67,25
	Acide phosphorique	24,55
	Eau	8,20
		100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$(PhO^5 + 5CuO + 2HO) + (PhO^5 + 5CuO + 3HO)$$

10CuO	=	4956,9 ...	67,86
$2PhO^5$	=	1784,6 ...	24,44
5HO	=	562,5 ...	7,70
		7304,0	100,00

Ce serait ainsi une combinaison d'atomes égaux de dihydrite et d'ehlite.

4° Ehlite.

Ce nom lui vient du lieu où on le trouve; Ehl, près de Rheinbreitenbach.

Les résultats analytiques de M. Hermann ne diffèrent pas sensiblement de ceux de Bergmann et de M. Kühn.

Oxyde de cuivre.....	66,86
Acide phosphorique...	23,14
Eau.....	10,00
	100,00

D'où la formule

$$PhO^5 + 5CuO + 3HO,$$

laquelle donne

5CuO	=	2478,5 ...	66,84
$1PhO^5$	=	892,3 ...	24,06
3HO	=	337,5 ...	9,10
		3708,3	100,00

5° Tagilithe.

Ce minéral paraît se rencontrer aussi ailleurs qu'à Tagilsk; du moins le cuivre phosphaté terreux semble d'après sa description avoir avec lui beaucoup de ressemblance. Mais on n'en possède pas d'analyse.

Le tagilithe ne pourrait être confondu qu'avec la malachite; mais il s'en distingue par sa conduite avec les acides qui le dissolvent sans dégagement de gaz.

Analyse :

Oxyde de cuivre.....	61,29
Acide phosphorique...	26,44
Eau.....	10,77
Oxyde de fer.....	1,50
	100,00

Formule

$$PhO^5 + 4CuO + 3HO,$$

donnant

4CuO	= 1982,7	...	61,71
1PhO^5	= 892,3	...	27,79
3HO	= 337,5	...	10,50
	3212,5		100,00

6° Trombolithe.

Ce minerai de Libéthin a été décrit par M. Plattner. M. Hermann rappelle ces résultats analytiques qu'il formule par :

$$2PhO^5 + 3CuO + 6HO.$$

185. — Analyses de minéraax russes; *eschynite, yttroilménite et columbite;* par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 116).

Dans son mémoire sur le titane, le tantale, le niobium et l'ilmenium (voir ci-dessus, p. 95), M. Hermann fournit quelques détails sur les minéraux qui contiennent ces métaux.

Voici les résultats analytiques consignés dans ce travail :

Eschinite de Miask.

Densité = 4,95.

Acide niobique.....	35,05
Acide titanique.....	10,56
Zircone?.....	17,58
Protoxyde de fer.....	4,32
Yttria.....	4,62
Oxyde de lanthane.....	11,13
Oxyde de cérium.....	15,59
Chaux.....	traces
Eau et traces de fluor.....	1,66
	100,51

M. Hermann fait observer que, par sa composition, ce minéral offre beaucoup de ressemblance avec le polymignite de Norwége, analysé par M. Berzelius, et qui se représente par la formule

$$TiO^2, Zr^2O^3 + 6TiO^2, RO.$$

Yttroilménite.

Le minéral que M. Hermann désigne ainsi se rencontre avec la columbite et la monazite, dans un filon de granite des monts Ilmen, près de Miask. Les cristaux sont mats à la surface et généralement recouverts d'une couche terreuse grise ou brune; la cassure est brillante, et la densité varie de 5,39 à 5,45. Chauffé dans un ballon, le minéral se brise en morceaux, laisse dégager de l'eau, et sa couleur passe du noir au brun. Au chalumeau, il donne avec le borax, dans la flamme extérieure, un verre jaune foncé qui conserve cette teinte après le refroidissement. Dans la flamme intérieure, la teinte est d'un vert sale. Avec le phosphate, le verre obtenu dans la flamme extérieure est jaune, et devient vert clair en refroidissant. Dans la flamme intérieure, la couleur est émeraude pur.

Les acides ont peu d'action sur l'yttroilménite; ce minéral s'attaque facilement au contraire en le fondant avec le bisulfate de potasse. La masse épuisée par l'eau bouillante laisse le sulfate ilménique basique insoluble.

100 parties d'yttroilménite contiennent :

Acide ilménique.....	57,813
Acide titanique.....	5,901
Oxyde de cérium..... } Oxyde de lanthane et traces de zircone..... }	2,273
Yttria.....	18,302
Protoxyde d'urane.....	1,869
Protoxyde de fer.....	13,613
Protoxyde de manganèse.....	0,330
Chaux.....	0,500
	100,601

Columbite.

La columbite, souvent confondue avec la *mengite*, présente une

cassure inégale et grenue. La surface des cristaux est polie et brillante. La densité est 5,55 en moyenne. Chauffé dans un ballon, ce minéral n'éprouve aucun changement et ne dégage pas d'eau; il n'entre pas en fusion. Avec le borax et le phosphate, il donne dans la flamme extérieure du chalumeau un verre rouge brun; dans la flamme intérieure, la couleur du verre devient plus claire.

En calcinant la columbite avec le sulfate acide de potasse, M. Hermann a obtenu une masse qui, traitée par l'eau, a fourni les réactions d'un mélange intime des acides tantalique, niobique et ilménique en combinaison avec les oxydes de fer et de manganèse, la magnésie, l'yttria et l'oxyde d'urane.

100 parties de columbite contiennent :

Acides tantalique, niobique, ilménique...	80,47
Protoxyde de fer.....	8,50
Protoxyde de manganèse.....	6,09
Magnésie.....	2,44
Yttria.....	2,00
Protoxyde d'urane.....	0,50
	100,00

186.—Analyses de minéraux russes; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 188).

Après avoir décrit plusieurs cuivres phosphatés, M. Hermann fait connaître un nouveau minerai, la *chiolite*, qu'il place à côté de la chryolite.

La chiolite ou pierre de neige est un minéral de l'Oural, des carrières de Miask.

Chauffée dans un ballon, la substance fond déjà au-dessous du point de fusion du verre, et ne donne aucune trace d'eau. Chauffée dans un tube ouvert, elle indique une forte proportion d'acide hydrofluorique. Avec le borax et le sel de phosphore, elle fond on ne peut plus facilement en un verre incolore. Arrosé d'une quantité convenable d'acide sulfurique, le minéral préalablement broyé se boursoufle fortement en dégageant beaucoup d'acide hydrofluorique. Celui-ci étant expulsé, il reste un sel qui, par une chaleur modérée, fond en une masse claire complétement soluble dans l'eau.

Le carbonate d'ammoniaque en précipite de l'alumine pure. Le liquide filtré laisse, après évaporation et calcination, un résidu

de sulfate de soude sans traces de potasse ni de lithine. On obtient ainsi :

Aluminium.....	18,69
Sodium.....	23,78
Fluor.....	57,53
	100,00

Ce qui donne la formule $2(Al^2Fl^3) + 3NaFl$, laquelle correspond à

$4Al =$	684,6	18,69
$3Na =$	872,7	23,83
$9Fl =$	2104,2	57,48
	3661,5	100,00

La chryolite contient $Al^2Fl^3 + 3NaFl$. La chiolite contient ainsi juste le double de Al^2Fl^3.

187. — Mémoire sur la constitution géologique du Chili ; par M. I. Domeyko (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 365).

Ce mémoire compose tout un volume sur la constitution du sol du Chili. L'auteur y a réuni et distribué à propos l'analyse des roches, des filons métalliques, des terrains, et tous les détails chimiques qui peuvent ajouter à l'intérêt d'un examen soigneux des principales localités.

Nous en extrayons quelques détails sur l'iodure, le bromure et le chlorure d'argent natifs.

Iodure d'argent. — Ce minéral est d'un jaune de soufre pâle, un peu verdâtre ; il ne change pas de couleur, lors même qu'on le laisse exposé pendant longtemps à l'action directe du soleil. Sa structure est lamellaire ; on a reconnu dans quelques petits fragments l'indice de trois clivages rhomboédriques ; on voit dans d'autres un clivage très-facile, parfait, d'un éclat nacré, et d'autres clivages moins faciles, indéterminables. Il est plus tendre que le chlorure ou les chlorobromures et moins flexible que ces derniers ; il s'écrase facilement dans un mortier. Il est plus fusible que les chlorobromures, et, en se fondant, il devient rouge, puis, en se refroidissant, il prend une teinte grise verdâtre, sans devenir corné comme le chlorure : aussi il se réduit en poudre avec facilité. Sur le charbon, il se réduit en se couvrant d'une infinité de petites boules métalliques d'un blanc d'argent éclatant. Chauffé dans un matras avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, il dégage des vapeurs d'iode ;

il produit les mêmes vapeurs lorsqu'on le chauffe avec de l'acide nitrique, seulement dans ce cas il cesse de dégager l'iode au moment où l'acide entre en ébullition, puis la vapeur violette reparaît lorsque l'acide cesse de bouillir. L'acide muriatique n'exerce qu'une action dissolvante sur ce minéral sans le décomposer, lors même qu'on ajoute du peroxyde de manganèse. Ce minéral ne se réduit pas par le mercure, même en présence d'une dissolution concentrée de sel marin, et par cette raison on ne pourrait pas le traiter par la méthode ordinaire d'amalgamation.

Tel est le minéral trouvé aux affleurements de la Veta del Carmen. Sa gangue se compose en partie de carbonate de chaux, en partie d'une argile extrêmement fine, d'un rouge de brique foncé. Cette substance argileuse, terreuse, caractéristique par la finesse de son grain, est celle dans laquelle les petites particules amorphes et les veinules d'iodure se trouvent de préférence engagées. M. Domeyko remarque en même temps que la même substance se montre souvent dans le minerai d'amalgame natif d'Arqueros, où il vient de reconnaître aussi quelques traces d'iodure d'argent d'un beau jaune citron.

Chlorobromure et chlorure d'argent. — On a extrait environ 20 à 30 quintaux de ce minerai contenant de l'iodure, de la mine del Carmen ; et bientôt après on trouva, à une douzaine de vares plus bas, en veinules aussi irrégulières que celles de l'iodure, et dans les mêmes gangues, du chlorobromure verdâtre tout à fait semblable aux chlorobromures de Chanarcillo. Ce dernier minéral disparut à son tour, et le filon, à une profondeur plus considérable, donna du chlorure pur accompagné de sulfure d'argent : le minerai devint, dans ce dernier cas, cuprifère et siliceux.

Les mines de los Algadones font voir que les mêmes filons peuvent contenir en même temps de l'iodure, du chlorobromure et du chlorure pur, et que ces trois substances, confondues pendant longtemps sous le nom d'argent corné, forment trois espèces minérales distinctes. Celle qui paraît être la plus superficielle, c'est-à-dire la plus rapprochée des affleurements, est l'iodure ; viennent ensuite les chlorobromures, et puis, au-dessous des autres, le chlorure. Les deux premières, à ce qu'il paraît, ne sont jamais associées à aucune autre espèce minérale d'argent qu'à quelques traces d'argent métallique, tandis que le chlorure se trouve très-souvent accompagné de sulfure d'argent.

Les caractères qui les distinguent peuvent, à ce que pense M. Domeyko, être résumés de la manière suivante :

COULEUR ET ACTION DE LA LUMIÈRE.	DANS UN MATRAS en faisant bouillir avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse.
IODURE *jaune*, ne changeant pas de couleur.	Vapeur d'un beau violet.
CHLOROBROMURE *verdâtre*, devenant d'un gris noirâtre.....	Id. d'un jaune rougeâtre.
CHLORURE *blanc* devenant d'un noir violacé.	Id. verdâtre.

Il paraît que le bromure parfaitement pur n'existe pas dans la nature : ce qui fait voir que le bromure s'est précipité en présence d'un excès de chlore ; et comme l'eau de mer est un gisement commun pour le chlore, le brome et l'iode, et que les trois minéraux cités se trouvent toujours, au moins au Chili, dans les roches stratifiées de formation marine, ou dans les roches stratifiées porphyriques (qui probablement ne sont que des roches métamorphiques de celles qui pouvaient avoir eu la même origine que les précédentes), on a des motifs de supposer que ces trois espèces minérales doivent leur origine à l'action de l'eau de mer sur les affleurements des filons argentifères, en admettant toujours que ces derniers se soient ouverts avant l'instant, ou plutôt au moment même où ce terrain reçut la première impulsion de la force qui le souleva. Cette hypothèse nous expliquerait pourquoi on ne trouve ces trois espèces minérales qu'à la partie supérieure des filons et au-dessus des autres minerais d'argent.

188. — Analyses de minéraux. — *Achmite, apatite, apophyllite, arséniosidérite, boulangérite, épidote d'Arendal, épidote du canton de Berne, arséniate de cuivre, manganocalcite, nickelglanz, polyhalite de Styrie, prehnite du Harz, psilomélane d'Heidelberg, pyrophyllite de Spaa, scheelite d'Harzgerode, spath pesant, thuringite, weissgultigerz de Freiberg, wolfram de Zinnwald, pyrite d'étain de Zinnwald;* par M. RAMMELSBERG (*Annalen der Physik und Chemie,* t. LXVIII, p. 505).

Achmite.

La densité de ce minéral en cristaux est 3,43 ; en poudre 3,53.

L'analyse a donné pour 100 :

Silice.....	54,13
Oxyde de fer.....	34,44

Le fer est complétement à l'état de peroxyde : M. Rammelsberg a vainement employé diverses méthodes pour découvrir dans l'achmite la présence du protoxyde de fer signalée par M. Kobell; enfin il a trouvé 3,1 pour 100 d'acide titanique retenant une assez forte proportion de silice.

M. Rammelsberg considère l'achmite comme un silicate double de fer et de soude

$$SiO^3, NaO + 2SiO^3, Fe^2O^3,$$

en mélange intime avec du fer titané.

Apatite.

L'apatite en beaux cristaux de Schwarzenstein, en Tyrol, contient :

Chaux.....	55,31
Chlore.....	0,07

La formule

$$Ca \left\{ \begin{matrix} Fl \\ Cl \end{matrix} \right\} + 3(PhO^5, 3CaO)$$

exige :

Chaux.....	55,31
Acide phosphorique.	42,58
Chlore.....	0,07
Fluor.....	3,63
	101,59

En employant la méthode de M. Woehler pour doser le fluor, M. Rammelsberg en a trouvé tout au plus 0,93 dans l'apatite. Reste à savoir si la méthode analytique est vicieuse ou si la formule doit être modifiée.

Apophyllite.

Traitée par l'acide hydrochlorique, l'apophyllite abandonne la presque totalité de la silice qu'elle renferme. En ajoutant de l'ammoniaque à la solution de ce minéral dans l'acide hydrofluorique, on

obtient un précipité très-analogue à l'alumine qui se représente ainsi que M. Berzelius l'a démontré par :

$$2SiO^3, 3CaO + 9CaFl.$$

On peut obtenir directement ce fluosilicate en faisant digérer dans l'acide hydrochlorique du fluorure de calcium et de l'acide silicique, puis précipitant la liqueur par l'ammoniaque avec addition de chlorure de calcium.

Nous transcrivons l'analyse de l'apophyllite d'Uto par M. Berzelius et celle de l'apophyllite d'Andreasberg, par M. Rammelsberg.

	Uto.	Andreasberg.
Acide silicique.....	52,13 ...	51,33
Chaux.....	24,43 ...	25,86
Potasse.....	5,27 ...	4,90
Fluor.....	1,54 ...	1,28
Eau.....	16,20 ...	non déterminée.
	99,57	

M. Rammelsberg pense que l'apophyllite est un double silicate de chaux et de potasse, dans lequel le fluor remplace une partie de l'oxygène et il propose la formule :

$$SiO^3, KO + SiO^3, 6CaO + 15HO.$$

Arséniosidérite.

L'analyse de ce minéral a donné :

		Oxygène.
Acide arsénique....	39,16 ...	13,59
Oxyde de fer.....	40,00 ...	12,00
Chaux.....	12,18 ...	3,46
Eau.....	8,66 ...	7,69
	100,00	

M. Dufrénoy n'indique dans son analyse que 8,43 de chaux et 34,26 d'acide arsénique.

La formule admise par M. Rammelsberg est :

$$2(AsO^5, 3CaO + 2HO) + 3(AsO^5, Fe^2O^3 + HO) + 2(2Fe^2O^3, 3HO).$$

Boulangérite de Wolfsberg.

L'analyse par le chlore a donné :

Soufre.....	18,91
Plomb.....	55,15

Ces résultats s'accordent avec la formule $3PbS, SbS^3$.

La densité du minéral en morceaux est de 5,75; en poudre de 5,96.

Épidote du canton de Berne.

Densité = 3,387.

L'analyse a donné :

			Oxygène.
Acide silicique.....	44,56 ...		... 23,15
Alumine.....	23,72 ...	11,07	... 13,57
Oxyde de fer.....	8,33 ...	2,50	
Chaux.....	24,71 ...		... 7,02
	101,32		

Épidote d'Arendal.

Densité avant calcination	3,403
après calcination	3,271

Résultats de l'analyse.

			Oxygène.
Acide silicique.....	37,98 ...		... 19,73
Alumine.....	20,78 ...	9,7	... 14,87
Oxyde de fer.....	17,24 ...	5,17	
Chaux.....	23,74 ...	6,74	... 7,17
Magnésie.....	1,11 ...	0,43	
	100,85		

Arséniate de cuivre (*Strahlerz, Klinoclas de Breithaupt*), *de Cornouailles.*

Densité = 4,258; en poudre 4,359.

			Oxygène.
Acide arsénique.....	29,71 ...	10,31	... 10,67
Acide phosphorique...	0,61 ...	0,36	
Oxyde de cuivre.....	60,00 ...		... 12,10
Eau.....	7,64 ...		... 6,79
	97,96		

Report...	97,96
Oxyde de fer.....	0,39
Chaux.....	0,50
Acide silicique.....	1,12
	99,97

L'oxygène étant dans le rapport de 5 : 6 : 3, cet arséniate a pour formule :

$$AsO^5, 6CuO + 3HO.$$

Il correspond par sa composition à la phosphorocalcite.

Manganocalcite.

En masse rayonnée rouge de chair :

Carbonate de protoxyde de manganèse. .	67,48
Carbonate de chaux.....	18,81
Carbonate de magnésie.....	9,97
Carbonate de protoxyde de fer.....	3,22
	99,48

Nickelglanz.

Le nickelglanz de la mine d'Albertine, près de Harzgerode, a une densité de 5,61—5,65 et contient :

Nickel.....	30,30
Fer.....	6,00
Arsenic.....	44,01
Antimoine.....	0,86
Soufre.....	18,83
	100,00

Formule :

$$NiS^2 + NiAs^2.$$

Polyhalite de Styrie.

Sulfate de chaux.....	45,43
Sulfate de magnésie....	20,59
Sulfate de potasse.....	28,10
Chlorure de sodium....	0,11
	94,23

Report...	94,23
Eau.....	5,24
Oxyde de fer.....	0,33
Acide silicique.....	0,10
	99,90

Ces résultats d'accord avec ceux de M. Stromeyer conduisent à la formule :

$$(SO^3, KO + SO^3, MgO) + HO + 2(SO^3, CaO) + HO.$$

Prehnite du Harz.

Analyse faite par M. Amelung dans le laboratoire de M. Rammelsberg.

			Oxygène.
Acide silicique.....	44,74 ...		23,24
Alumine.....	18,06 ...	8,43	10,64
Oxyde de fer.....	7,38 ...	2,21	
Chaux.....	27,06 ...	7,69	7,95
Soude.....	1,03 ...	0,26	
Eau.....	4,13 ...		3,67
	102,40		

Formule correspondante :

$$SiO^3, 2CaO + SiO^3, R^2O^3 + HO.$$

Psilomélane d'Heidelberg.

Acide silicique.....	0,90
Potasse.....	2,62
Baryte.....	8,08
Chaux.....	0,60
Magnésie.....	0,21
Oxyde de cobalt.....	0,54
Oxyde de cuivre.....	0,30
Protoxyde de manganèse.....	70,17
Oxygène.....	15,16
Eau et perte.....	1,43
	100,01

70,17 de protoxyde de manganèse contiennent 15,74 d'oxygène; d'où l'on voit que le manganèse n'est pas tout entier à l'état de peroxyde. En admettant que le psilomélane est une combinaison de bases RO, combinaison dans laquelle MnO et MnO^2 sont dans la proportion de

$$2MnO^2, RO$$

on aura

			Oxygène.
Acide silicique	0,90		
Potasse	2,62	0,44	2,75
Baryte	0,08	0,84	
Chaux	0,60	0,17	
Magnésie	0,21	0,08	
Oxyde de cobalt	0,54	0,11	
Oxyde de cuivre	0,30	0,06	
Protoxyde de manganèse	4,68	1,05	
Peroxyde de manganèse	30,02		11,00
Mélange de ces deux oxydes	50,17		
Eau et perte	1,88		
	100,00		

Pyrophyllite de Spaa.

		Oxygène.	
Acide silicique	66,14		34,36
Alumine	25,87		12,08
Magnésie	1,49	0,58	0,69
Chaux	0,39	0,11	
Eau	5,59		4,99
	99,48		

Cette analyse s'écarte de celle de M. Hermann qui donne 75,79 silice, 29,46 alumine, 4,00 magnésie et 5,62 eau.

M. Rammelsberg pense que la petite quantité de chaux et de magnésie trouvée, ne doit pas figurer dans la formule qui se représente alors par :

$$5SiO^3, 2Al^2O^3 + 2HO.$$

Scheelite d'Harzgerode.

Densité = 6,03.

Acide tungstique...	78,64
Chaux.....	21,56
	100,20

Baryte sulfatée de Goerzig.

Densité = 4,488.

Sulfate de baryte. ...	83,48
Sulfate de strontiane.	15,12
Sulfate de chaux. ...	0,89
Mélange de terres....	0,25
	99,74

Thuringite.

Ce minéral traité par l'acide hydrochlorique se réduit en gelée; il contient le fer à l'état de protoxyde et de peroxyde.

			Oxygène.
Acide silicique.....	22,41 ...		11,64
Peroxyde de fer.....	21,94 ...		6,58
Protoxyde de fer.....	42,60 ...	9,47	9,92
Magnésie.....	1,16 ...	0,45	
Eau.....	11,89 ...		10,57
	100,00		

La formule la plus rationnelle serait :

$$3(SiO^3, 3FeO) + SiO^3, 2Fe^2O^3 + 12HO.$$

Weissgultigerz de Freiberg.

Ce minerai d'argent est dur, à grains fins, entièrement homogène et n'offre que çà et là un peu de blende et de pyrite sulfureuse.

Sa densité a été trouvée de 5,438—5,465. Au chalumeau, il donne les réactions du soufre, de l'antimoine et du plomb. Il laisse comme résidu un culot d'argent.

Voici les nombres obtenus dans deux analyses par le chlore :

	I.	II.
Soufre.....		22,53
Antimoine.....		(22,39)
Plomb.....	36,51 ...	38,36
Argent.....	5,92 ...	5,78
Fer.....	3,72 ...	3,83
Zinc.....	3,15 ...	6,79
Cuivre.....	0,19 ...	0,32
		100,00

M. Rammelsberg dispose ainsi la formule correspondante à ces nombres :

$$\left.\begin{matrix}4PbS\\4AgS\end{matrix}\right\}SbS^3 + \left\{\begin{matrix}4ZnS\\4FeS\\4CuS.\end{matrix}\right\}SbS^3$$

Wolfram de Zinnwald.

Nous avons publié (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 120) deux notes sur la constitution chimique du wolfram.

M. Rammelsberg aborde cette question et paraît admettre l'existence de l'acide tungstique dans le minéral, sans rien ajouter cependant aux procédés analytiques déjà employés.

Voici les nombres fournis par le docteur Kussin pour le wolfram de Zinnwald.

Acide tungstique.....	75,89 ...	75,92 ...	75,90
Protoxyde de fer.....	9,43 ...	9,38 ...	9,40
Protoxyde de manganèse.	13,80 ...	14,04 ...	13,86
	99,12	99,34	99,16

La variété de wolfram de Harzgerode non encore analysée et d'une densité de 7,143 a donné :

Acide tungstique.....	75,56
Protoxyde de fer.....	20,17
Protoxyde de manganèse.	3,54
	99,27

Sulfure d'étain de Zinnwald.

Densité = 4,506.

Soufre	29,89
Étain	28,94
Cuivre	26,31
Fer	6,80
Zinc	6,93
Plomb	0,41
	99,28

Cette analyse confirme la formule de M. Kudernatsch :

$$\left.\begin{array}{l} 2CuS \\ 2FeS \\ 2ZnS \end{array}\right\} SnS^2.$$

ou bien :

$$2CuS, SnS^2 + \left\{\begin{array}{l} 2FeS \\ 2ZnS \end{array}\right\} SnS^2.$$

189. — Recherches sur la composition chimique de quelques minéraux ; par M. Achille Delesse (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXV, p. 107).

Cette notice a pour objet quelques recherches sur la *haydénite*, le talc et la stéatite ou *speckstein*.

La *haydénite* est un minéral fort rare qui a été décrit pour la première fois par le docteur Hayden, puis par Cleveland, et dont l'étude a été reprise par M. Lévy.

La petite quantité de substance dont disposait M. Delesse, ne lui a pas permis de donner à son analyse toute la rigueur désirable, aussi ne présente-t-il qu'à titre d'essai les résultats suivants :

Silice	0,495
Alumine et oxyde de fer	0,235
Chaux	0,027
Magnésie	traces
Potasse	0,025
Eau	0,210
	0,992

La séparation de l'alumine et du peroxyde de fer n'a pas été effectuée d'une manière complète, mais on a reconnu qu'il y avait plus des trois quarts d'alumine.

On voit, d'après ce qui précède, que la haydénite présente tous les caractères d'une zéolithe; elle se distingue dans cette famille par la propriété qu'elle a de se décomposer spontanément à l'air, ce qui la rapproche de la *laumonite;* mais comme la haydénite est très-riche en fer pour une zéolithe, il paraît probable qu'on doit attribuer cette propriété au passage du protoxyde de fer à l'état de peroxyde par l'action de l'air; du reste, d'après sa composition chimique et surtout d'après sa teneur en silice et en eau, enfin, d'après sa pesanteur spécifique, elle ne paraît être autre chose qu'une *chabasie* qui différerait des chabasies ordinaires par une plus grande proportion de fer.

M. Delesse a inscrit dans son travail une analyse de la même substance faite per M. Silliman junior : les résultats de cette seconde analyse diffèrent notablement de ceux qui précèdent.

Silice	56,831
Potasse	2,388
Alumine	12,345
Chaux	8,419
Oxyde de fer	8,035
Magnésie	3,960
Eau	8,905

Talc et stéatite.

Quoique le talc et la stéatite soient des minéraux communs dans la nature, et qui s'y trouvent, sinon toujours en grande masse, du moins dans un assez grand nombre de localités, les minéralogistes ne sont pas d'accord sur leur composition chimique; quelques-uns, comme Haüy, Lévy et Kobell, les regardent même comme des variétés d'une même espèce minérale; c'est ce qui a fait penser à M. Delesse qu'il pouvait y avoir quelque intérêt à en essayer de nouvelles analyses.

Talc.

Le talc sur lequel on a opéré provient de Rhode-Island aux États-Unis; il est d'une pureté parfaite, et il se présente en grandes lames verdâtres bien transparentes.

Placé entre deux tourmalines croisées, il fait voir une croix noire dont les branches sont perpendiculaires, qui traverse un système d'anneaux; mais en inclinant convenablement, on voit paraître les deux branches d'hyperbole, qui montrent que la substance a bien deux axes de double réfraction : M. Kobell avait déjà constaté ce fait pour le talc et pour les minéraux dans lesquels les deux axes optiques font entre eux un petit angle.

Quand il a été chauffé à l'abri du contact de l'air, son aspect et ses propriétés physiques sont complétement changés; il s'est exfolié.

Sa densité qui était de 2,5657, est après calcination de 1,64; elle a donc diminué de plus du tiers; sa dureté qui était d'abord représentée par 1, est environ de 6, car il peut rayer le verre quoique difficilement.

Voici les résultats analytiques qui ont été obtenus.

Talc de Rhode-Island.

		Oxygène.	
Silice	61,75	32,079	15
Magnésie	31,68	12,260	6
Protoxyde de fer	1,70	0,387	
Eau	4,83	4,294	2
	99,96		

Jusqu'à présent les diverses analyses de talc qu'on a faites diffèrent surtout par la teneur en eau; on pourrait penser d'après cela que cette substance est fortement hygrométrique; mais il est facile de reconnaître qu'il n'en est rien, car en laissant dessécher le talc de Rhode-Island à 100 degrés, ou dans le vide sous la machine pneumatique, on n'a observé que des pertes insignifiantes et seulement de quelques millièmes, comme cela a lieu pour tous les minéraux. De plus, après l'avoir calciné on l'a mis pendant plusieurs jours dans de l'eau qu'on a même fait bouillir, et l'ayant laissé sécher pendant quelque temps par une simple évaporation à l'air libre, on a trouvé dans cette expérience qu'il n'avait pas absorbé la plus légère quantité d'eau, et que son poids n'avait pas varié. Il est donc bien certain, d'après ce qui précède, que l'eau qui est entrée dans la composition du talc est de l'eau de combinaison.

Si maintenant les analyses présentent des différences notables dans les quantités d'eau, cela tient probablement à ce que la calcination n'a

pas été assez forte; car il est facile de constater que le talc supporte une chaleur rouge, même prolongée, et ne perd que quelques millièmes de son eau; de même que les hydrosilicates de magnésie qu'on trouve dans la nature, il la retient avec beaucoup de force, et il n'a pas été possible de la chasser complétement à la chaleur de la lampe à alcool; il était nécessaire d'avoir recours à un bon feu de charbon dans un fourneau de calcination. En le chauffant à la lampe d'émailleur dans un tube de verre fort, on s'est, du reste, assuré qu'il ne se dégage que de l'eau et que cette eau n'exerce pas de réaction acide.

Quelques expériences, ayant pour but de rechercher quelle est la perte du talc au feu ont donné pour le talc lamelleux vert et argenté de Zillerthal, 4,700; pour un schiste talqueux vert de Greiner (Tyrol) 5,700; ce dernier, il est vrai, n'était pas pur, et, après calcination, on pouvait y observer de petits points verts qui paraissaient appartenir à de la chlorite; il résulte donc des expériences qui précèdent que le talc contient de 4,5 à 5 pour 100 d'eau de combinaison.

Si on cherche à représenter par une formule la composition chimique du talc de Rhode-Island, qui, sauf la teneur en eau, paraît être identique avec tous les talcs dont les analyses sont données dans les traités de minéralogie, on trouve que la formule est :

$$2(4SiO^3 + 3MgO) + 3(MgO, HO).$$

Stéatite.

M. Delesse a fait aussi une analyse comparative du minéral désigné sous le nom de *stéatite*, par M. Beudant, et qui est le *speckstein* de la minéralogie allemande; on sait qu'il diffère seulement du talc par la propriété qu'il a d'être plus pesant et de contenir un peu plus d'eau, et d'avoir en général une couleur blanche : aussi quelques minéralogistes le regardaient-ils comme une variété de talc compacte : celui qui a été examiné provenait de Nyntsch, en Hongrie; sa structure est légèrement schisteuse, et sa couleur est le blanc de lait très-pur; par son aspect et par toutes ses propriétés, il ressemble à ce qu'on appelle vulgairement la craie de Briançon.

Sa densité est 2,7671; après calcination elle augmente; elle est de 2,7860.

Pour l'analyse on a obtenu :

			Oxygène.	
Silice.....	64,85 ...		33,690 ..	15
Magnésie.....	28,53 ...	11,042	11,353 ..	5
Protoxyde de fer...	1,40 ...	0,311		
Eau.....	5,22 ...		4,520 ..	2
	100,00			

Dans plusieurs expériences ayant pour but de rechercher la perte au feu de quelques variétés de stéatite et de stéatites talqueuses, on a obtenu les résultats suivants :

Stéatite compacte un peu lamelleuse d'un blanc de lait (Briançon)..... 4,80

Stéatite compacte et plus lamelleuse que la précédente, d'un blanc de lait un peu translucide..... 4,80

Stéatite talqueuse, d'un blanc verdâtre, lamelleuse, transparente et contenant de la pyrite de fer, du Tyrol..... 4,85

La comparaison des rapports d'oxygène dans l'analyse ci-dessus montre qu'on a exactement les rapports 2, 5, 15, qui conduisent à la formule suivante :

$$5(SiO^3, MgO) + 2HO.$$

La stéatite est donc différente du talc, et elle constitue un minéral *formé de silicate neutre de magnésie combiné avec de l'eau dans la proportion atomique de* 5 *à* 2.

Origine du talc et de la stéatite.

La présence d'une quantité d'eau notable entrant comme partie constituante dans le talc et dans la stéatite, est un fait qui nous semble avoir quelque importance au point de vue géologique, et duquel on doit nécessairement tenir compte dans toutes les hypothèses qu'on peut faire pour expliquer l'origine des roches magnésiennes.

Bien qu'il soit très-difficile d'éclairer un sujet aussi délicat, et dans lequel un champ si vaste est ouvert aux conjectures, nous ferons observer que la présence de l'eau ne permet pas d'admettre que les roches talqueuses soient le produit d'une action plutonique proprement dite, analogue à celle qui a donné naissance aux gra-

nites et aux porphyres; mais comme cette eau ne se dégage pas à la chaleur rouge, rien n'empêche de concevoir qu'elles aient été formées par une action volcanique; il est même certains faits qui paraissent prouver l'intervention de la chaleur; on peut citer, par exemple, la présence dans le talc du Tyrol, de phosphate de chaux qui a souvent la forme ellipsoïdale qu'affecterait une goutte d'une matière à demi liquide, si elle avait été pressée entre les feuillets d'une substance à structure schisteuse; la collection de M. Adam offre un très-bel échantillon sur lequel ce fait peut être observé : or, la pression a bien pu faciliter la liquéfaction de la chaux phosphatée; mais comme elle est très-difficilement fusible, il est nécessaire aussi d'admettre l'action de la chaleur.

Les roches talqueuses ont donc été produites par une action *mixte*, et elles ont été formées à la fois par *voie aqueuse*, et par *voie ignée*.

Quelles sont maintenant les hypothèses qu'on peut admettre pour expliquer leur formation?

Les volcans actuels présentent bien, il est vrai, dans leurs éruptions des dégagements de vapeur d'eau; mais le mode de gisement des roches talqueuses et leur nature fait voir que si c'est une action volcanique ancienne qui leur a donné naissance, elle a dû, dans tous les cas, être toute différente de celle qui existe de nos jours, et qu'elle ne saurait même nullement lui être comparée.

On pourrait supposer aussi qu'à des dégagements de vapeur d'eau sont venues se joindre des émanations magnésiennes, et que le talc et la stéatite, après avoir pris naissance dans l'intérieur de la terre, sont apparus tout formés à la manière des roches ignées; mais cette hypothèse, d'ailleurs un peu hardie, est impossible à concilier avec l'infusibilité du talc, et surtout avec certains faits bien constatés dans les Alpes; en effet, des observations nombreuses faites par MM. de Saussure, Brochant de Villiers, d'Aubuisson des Voisins, et dans ces derniers temps par M. Gras, ont montré que la stéatite et les roches talqueuses présentent une stratification très-distincte; de plus, elles sont fréquemment intercalées dans des terrains stratifiés contenant des couches calcaires avec fossiles; il n'est pas moins certain qu'elles les recouvrent souvent complétement.

D'après cela, il nous semble préférable d'admettre que le schiste et le gneiss talqueux ou stéatiteux, la protogine et toutes les roches analogues ont été formées par voie de métamorphisme à la manière des dolomies, c'est-à-dire qu'elles auraient été produites par des

émanations magnésiennes aqueuses anologues aux émanations que donnent encore les volcans en activité ou peut-être même simplement par l'action de dissolutions chargées de sels de magnésie, comme cela paraît avoir eu lieu pour les dolomies en couches des terrains stratifiés : à cette action se serait jointe celle de la chaleur, soit qu'elle fût intervenue postérieurement, soit, ce qui est beaucoup plus probable, qu'elle ait accompagné les émanations magnésiennes; cette dernière hypothèse paraît être à peu près la seule qui puisse rendre compte de la présence de l'eau, de la stratification observée dans les roches talqueuses, de leur relation de position dans les Alpes, ainsi que de leurs caractères *mixtes* qui leur assignent une origine à la fois *ignée* et *aqueuse*.

190.—Analyses de minéraux; par M. Kühn (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 363).

Spath amer (*Bitterspath*).

Les résultats obtenus dans le laboratoire de M. Kühn, bien que s'accordant entre eux, diffèrent si notamment de ceux de M. Rammelsberg, qu'il a cru devoir lui-même reprendre l'analyse du spath amer de Bilin et de quelques minéraux analogues :

I. — Tharandite.

Carbonate de chaux	54,76
Carbonate de magnésie	42,10
Carbonate de protoxyde de fer et traces de manganèse	4,19
	101,05

II. — Spath amer de Dohraburg, en Tyrol.

Se trouve enchassé dans la magnésite verte :

CaO	30,65	se combine avec CO^2	...	23,85
MgO	21,46	id.	...	23,02
FeO	2,25	id.	...	1,48
CO^2	46,91			
	101,27			48,35

L'excès d'acide carbonique provient sans doute de ce que la gan-

gue ne peut être entièrement séparée, et fut attaquée par l'acide hydrochlorique.

III. — Spath brun dans le quartz de Schneeberg (*Braunspath*).

CaO ...	29,48	se combine avec CO^2 ...	23,16
MgO ...	17,31	id. ...	18,49
FeO ...	7,70	id. ...	4,71
MnO ...	0,21	id. ...	0,13
CO^2 ...	44,42		
	99,12		46,49

Un autre échantillon a donné :

CaO 29,42 ; MgO 18, 06 ; FeO 6,30.

IV. — Spath amer de Kolosoruck, près de Bilin.

Il se sépare en lames ; il est d'un blanc sale.

Carbonate de chaux.....	85,84
Carbonate de magnésie.	10,39
Carbonate de protoxyde de fer.	5,53
	101,76

L'excès trouvé tient probablement à ce qu'une partie du fer et du manganèse est à l'état de peroxyde.

V et VI. — Spath amer de Bohême.

Ce spath se sépare aisément en deux couches d'égale épaisseur ; la couche supérieure est blanche et a l'éclat du verre ; la couche inférieure présente une texture cristalline, confuse, d'un blanc sale et de l'éclat de la cire.

	Couche supérieure.	Couche inférieure.
Carbonate de chaux.....	61,30 ...	77,63
Carbonate de magnésie.....	32,20 ...	18,77
Carbonate de protoxyde de fer.	6,27 ...	3,67

En admettant, avec M. Kühn, que dans les six minéraux précédents, le fer est complémentaire de la magnésie, on obtient la série suivante de formules :

$$\begin{array}{rl} \text{I. II. III.} & (CaO, CO^2) + (MgO, CO^2) \\ \text{V.} & 1\tfrac{1}{2}(CaO, CO^2) + (MgO, CO^2) \\ \text{VI.} & 3(CaO, CO^2) + (MgO, CO^2) \\ \text{IV.} & 5(CaO, CO^2) + (MgO, CO^2) \end{array}$$

Pour compléter cette série, M. Kühn rappelle les analyses antérieures de Klaproth qui trouva pour le gurhofian et la chaux de Halle, la formule :

$$2(CaO, CO^2) + (MgO, CO^2)$$

et pour la chaux de Tuberg :

$$2\tfrac{1}{2}(CaO, CO^2) + (MgO, CO^2).$$

Kérolithe de Silésie.

Une analyse de M. Maak tendait à faire admettre que la kérolithe contient 12,2 pour 100 d'alumine; mais M. Kühn n'en a pas trouvé.

Voici les nombres analytiques trouvés par M. Kühn et ses élèves :

MgO	29,84	30,16	30,6	31,26
SiO^2	47,34	49,70	47,5	46,96
HO	21,04	19,09	20,0	21,22

d'où il déduit la formule :

$$MgO + SiO^2 + 1\tfrac{1}{2}HO.$$

Nous avons conservé dans cette formule l'équivalent de la silice (SiO^2) adopté par M. Kühn.

Métaxite.

Elle contient :

MgO	41,65	42,02		41,00	40,60
FeO	4,16	3,71	3,24	2,20	2,34
SiO^2	42,39	41,10	41,31	43,48	44,48
HO	12,75	13,77	13,08	12,95	12,35

Le minéral, objet de ces recherches, contenait sans doute une assez forte proportion de silice non combinée ; à l'appui de cette opi-

nion, l'auteur fait observer que la métaxite analysée n'était pas parfaitement homogène, et que, traitée par les acides, elle a laissé une sorte de squelette siliceux.

La formule la plus probable serait :

$$(MgO + SiO^2) + (MgO + SiO^2 + HO) + (MgO + HO).$$

Gehlénite.

Deux échantillons, l'un presque olive, l'autre foncé et d'un vert sale, d'abord lavés convenablement avec de l'acide hydrochlorique étendu pour séparer le carbonate de chaux adhérent ; puis soumis à l'analyse, ont donné en moyenne :

CaO	36,97	36,55
MgO	2,99	1,41
FeO		7,25
Fe^2O^3	7,30	
Al^2O^3	17,79	19,00
SiO^2	30,47	29,52
HO	3,62	5,55
	99,14	99,28

M. Kühn s'est assuré que la quantité d'eau plus considérable, trouvée dans l'une des analyses, ne peut être enlevée par une dessiccation convenable.

Il s'est de plus assuré que l'ammoniaque ne précipite pas de magnésie avec l'alumine, et pour doser la magnésie, il a employé la méthode suivante : la liqueur séparée de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux, est évaporée jusqu'à siccité. Le résidu, calciné, est traité par l'acide sulfurique, puis calciné de nouveau. Le sulfate de magnésie, dissous dans l'eau, est précipité par la baryte, et l'on déduit la proportion de la magnésie d'après le poids du sulfate de baryte obtenu. Cette méthode n'est pas à l'abri de reproches : le plus sérieux de tous, c'est que le sulfate de magnésie peut perdre de l'acide sulfurique par la calcination.

Voici les deux formules qui peuvent se déduire des nombres analytiques trouvés pour la gehlénite :

$$4(2CaO + SiO^2) + (2Al^2O^3 + SiO^2) + 2HO$$
$$\tfrac{1}{9}MgO, \tfrac{1}{9}FeO \qquad \tfrac{1}{9}Fe^2O^3.$$
$$4(2CaO + SiO^2) + (2Al^2O^3 + SiO^2) + 3HO$$
$$\tfrac{1}{24}MgO, \tfrac{1}{8}FeO \qquad \tfrac{1}{4}Fe^2O^3.$$

Parmi les minéraux classés généralement sous le nom d'épidote, M. Kühn a analysé les suivants :

1° La zoisite de Zwiesel est le plus souvent mélangée de mica que l'on découvre à la loupe. L'analyse a donné :

CaO	...	22,67
MgO	...	0,73
Fe^2O^3	...	6,19
Al^2O^3	...	29,18
SiO^2	...	40,62
Perte		0,42
		99,81

La formule déduite est :

$$2(2CaO + SiO^2) + 2(Al^2O^3 + 1\tfrac{1}{2}SiO^2)$$
$$\tfrac{1}{16}FeO \qquad (Al^2O^3 + SiO^2)$$
$$\tfrac{1}{4}Fe^2O^3.$$

La pistazite de Penig contient :

CaO	...	21,95
MgO	...	0,27
Fe^2O^3	...	17,42
Al^2O^3	...	21,98
SiO^2	...	38,64
		100,26

Formule proposée :

$$6(2CaO + SiO^2) + 4(Al^2O^3 + 1\tfrac{1}{2}SiO^2) + (Al^2O^3 + SiO^2)$$
$$\tfrac{1}{3}FeO \qquad \tfrac{1}{8}Fe^2O^3$$

Pistazite de Geyer d'un jaune vert sale, en aiguilles réunies en faisceaux :

CaO	...	30,00
MgO	...	2,76
Fe^2O^3	...	12,10
Al^2O^3	...	14,47
SiO^2	...	40,57
		99,90

Résultats qui peuvent se traduire par la formule :

$$3(2CaO + SiO^2) + 2(Al^2O^3\ 1\tfrac{1}{2}SiO^2)$$
$$\tfrac{1}{9}MgO,\ \tfrac{1}{27}FeO \qquad \tfrac{1}{3}Fe^2O^3.$$

Pistazite du Dauphiné en cristaux transparents d'un vert foncé, accompagné d'aiguilles microscopiques, que l'on remarque surtout dans les petites cavités.

L'analyse a donné :

CaO	...	22,15
MgO	...	0,30
FeO	...	15,61
Al^2O^3	...	21,61
SiO^2	...	39,85
		100,52

et la formule déduite :

$$3(2CaO + SiO^2) + 2(Al^2O^3 + 1\tfrac{1}{2}SiO^2)$$
$$\tfrac{1}{45}MgO,\ \tfrac{16}{45}FeO.$$

Nous renvoyons au travail de M. Kühn pour la discussion des différentes formules qui peuvent se déduire des analyses exécutées par lui ou par les chimistes qui l'ont précédé dans ces recherches.

191. — Nouveaux minéraux ; par M. Breithaupt (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXIX, p. 429).

M. Breithaupt communique quelques notes minéralogiques sur différentes substances. Nous en extrayons les indications chimiques.

Pour le premier de ces minéraux, la *manganocalcite*, qui se trouve avec le spath manganique dans le même rapport que l'arragonite avec le spath calcaire, nous renvoyons à l'article de M. Rammelsberg (page 273 du présent *Annuaire*) qui en a fait l'analyse; nous ajouterons que, selon M. Breithaupt, la densité de ce minéral est de 3,037.

Sous le nom de *triteites plinianus*, ou plus brièvement *pliniane*,

M. Breithaupt désigne un minéral gisant sur le cristal de roche du Saint-Gothard. Ce minéral peut, au premier abord, être confondu avec la pyrite arsenicale ordinaire ou mispickel, mais il est identique avec celui trouvé en Saxe, à Ehrenfriedersdorf.

La densité de la pliniane est de 6,282; son éclat est métallique et sa couleur blanc d'étain.

M. Plattner en a fait l'analyse, et a trouvé qu'au chalumeau ce minéral du Saint-Gothard se comporte absolument comme la pyrite arsenicale ou mispickel, et que pulvérisé et traité par voie humide, selon la méthode connue, il donne :

Soufre	20,07
Fer	34,46
Arsenic	45,46

Cette analyse s'accorde avec celles des pyrites analysées par MM. Stromeyer, Thomson et Chevreul, et pour lesquelles M. Berzelius a proposé la formule :

$$Fe\,S^2 + Fe\,As^2.$$

La pliniane a une cristallisation et une cassure essentiellement différentes de la pyrite arsenicale proprement dite; sa forme est le prisme hémidomatique.

M. Breithaupt voit dans la pliniane un exemple de dimorphie de la combinaison $FeS^2 + FeAs^2$. Cette combinaison ne présente jamais la cristallisation cubique, tandis qu'elle est commune au sulfoarséniure de nickel de Loos que M. Berzelius formule par $NiS^2 + NiAs^2$, et surtout à la pyrite ordinaire de fer FeS^2.

Le nickel, le fer et le cobalt, d'un côté, l'arsenic et le soufre de l'autre, étant isomorphes, en représentant par R le fer, le nickel et le cobalt, la pliniane offre un exemple de trimorphie de $RS^2 + RAs^2$. Cette circonstance justifie le nom de *triteites plinianus*, donné au nouveau minéral.

Stannine de Cornouailles. — Ce minéral a une ressemblance éloignée avec le grenat blanc opaque; il a peu d'éclat, est jaune blanc pâle, n'est transparent que sur les arêtes les plus minces. Il est compacte, sa cassure est écailleuse; il a presque la dureté du quartz, sa densité est égale à 3,545.

En raison de cette densité, M. Breithaupt n'a pas jugé convenable de considérer cette stannine comme un minerai d'étain proprement dit, bien que, selon toute apparence, on en ait tiré parti pour extraire de l'étain.

M. Plattner n'a pu en faire qu'une seule analyse insuffisante et qu'il reprendra plus tard. Il a trouvé de l'acide silicique, de l'alumine et de l'oxyde d'étain : 36,5 pour 100 de ce dernier, ce qui justifie suffisamment le nom de stannine préalablement adopté. On n'a pas trouvé d'autres terres, et il n'est guère probable que le minéral contienne des alcalis. Il est infusible au chalumeau.

Pour les deux minéraux nouveaux que M. Breithaupt nomme Castor et Pollux, nous renvoyons à l'analyse de M. Plattner, page 227 du présent *Annuaire*.

Spinellus suprius. — On trouve ce minéral à Bodenmais, en Bavière, et M. Breithaupt l'a acheté sous le nom de pléonaste. Son éclat est celui du verre; sa couleur est verte, tirant sur le noir de velours ; sa forme primitive est le cube, sa forme ordinaire l'octaèdre. Sa cassure est écailleuse et présente l'aspect de la gadolinite. La densité varie de 4,488 à 4,892.

Ce minéral est donc incontestablement une spinelle, et se rapproche plus de l'antomolithe zincifère ou gahnite.

M. Plattner n'a pas encore pu entreprendre d'analyse complète. Au chalumeau, dans le borax et le sel de phosphore, ce minéral n'est soluble que pulvérisé, et donne une teinte jaune à la flamme. La poudre desséchée sur le charbon, humectée de cobalt et calcinée, prend une teinte bleue. La soude est sans effet ; mais un mélange de soude et de borax donne une perle verte. On ne trouve qu'une légère trace de magnésie. Il est probable que le fer existe en partie à l'état de peroxyde, et remplace alors l'alumine. Cela expliquerait la forte densité du minéral.

Zygadite. — Éclat du verre, couleur rouge et jaune blanc, transparence faible, densité=2,511. Sa forme est un prisme rhombique aplati, et les cristaux, connus jusqu'à présent, de M. Breithaupt, étant sans exception des macles, il a donné à ce minéral le nom de zygadite. M. Plattner n'a encore pu en faire l'analyse quantitative; l'analyse qualitative y a fait reconnaître l'acide silicique, l'alumine et la lithine ; il n'y a point d'autre corps ni d'eau. Ce minéral pourrait aussi avoir quelque analogie chimique avec le Castor et le Pollux, et paraît constituer une espèce distincte.

192. — Observations sur le cuivre et l'arsenic, qui prouvent que ces deux métaux sont répandus partout ; par M. WALCHNER (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 612). — **Note sur la non existence du cuivre et de l'arsenic dans les eaux minérales ferrugineuses de Passy ;** par M. FLANDIN (*ibid.*, t. XXIII, p. 634). — **Observations sur l'existence de l'arsenic dans les eaux minérales ;** par M. FIGUIER (*ibid.*, t. XXIII, p. 818).

M. Walchner ayant remarqué la présence du cuivre et de l'arsenic dans certains dépôts de peroxyde de fer, dont il attribuait la formation à d'anciennes sources ferrugineuses, eut l'idée de rechercher aussi ces deux métaux dans les dépôts ocreux des eaux acidules et de plusieurs sources ferrifères actuelles. Non-seulement M. Walchner a trouvé le cuivre et l'arsenic dans les dépôts précédents, anciens et récents, mais il s'est assuré qu'ils existaient aussi dans tous les minerais de fer et même dans le fer météorique. Les terres labourables ocreuses, les argiles, les marnes, les limons ferrifères, ont également fourni à l'analyse du cuivre et de l'arsenic, et M. Walchner affirme que le fer en est inséparable partout où il existe.

Les dépôts examinés particulièrement sont les ocres des eaux acidules ferrifères de la Forêt-Noire (de Griesbach, de Rippoldsau, de Teinach, de Rothenfels et de Cannstadt), et, de plus, les ocres des eaux thermales de Wiesbaden, des eaux acidules de Schwalbach, d'Ems, de Pyrmont, de Lamscheid et de la vallée Brohl, près d'Andernach. Toutes ces ocres ont donné des précipités dont l'analyse exacte a prouvé évidemment qu'elles contiennent du cuivre et de l'arsenic. De plus, M. Walchner a trouvé de l'antimoine dans les dépôts des eaux thermales de Wiesbaden.

Du reste, toutes ces eaux minérales, parmi lesquelles il y en a dont la salubrité est connue et renommée depuis longtemps, renferment ces deux métaux, mais, remarquons-le bien, en proportions tellement minimes, que leur valeur remonte à des millionièmes. Ceci fait disparaître toute crainte d'un effet dangereux. Supposé que l'influence de ces deux métaux soit salutaire à certaines maladies en doses très-petites, on serait porté à attribuer à leur présence une partie de l'effet salutaire de ces eaux.

M. Flandin a examiné, au sujet de l'importante communication de M. Walchner, le résidu fourni par 6 litres $\frac{1}{2}$ de l'eau minérale

de Passy : il n'y a point reconnu l'arsenic, ce qui s'explique sans peine par la petite quantité de résidu qu'il a nécessairement obtenu. Plus tard, M. Figuier a constaté l'exactitude des indications de M. Walchner en examinant 500 grammes de résidu spontané qui provenait des principales sources de Wiesbaden. Non-seulement il en a retiré de l'arsenic, mais il a pu en établir approximativement la quantité.

200 grammes du résidu dont M. Figuier disposait ont donné à l'analyse 0,124 grammes d'arsenic métallique; et, en comparant cette proportion au volume d'eau qui avait fourni le résidu, on trouve que 100 litres d'eau renferment 0,045 d'acide arsénieux.

193. — Présence du cuivre et de l'arsenic dans une source ferrugineuse du parc de Versailles ; par M. Chatin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 931).

Les recherches qui font l'objet de ce mémoire sont résumées par l'auteur dans les termes suivants :

1° Il résulte des recherches faites sur les dépôts même des eaux de Passy, que ces eaux ne renferment ni arsenic, ni cuivre.

2° La source ferrocarbonatée de Trianon contient des traces de cuivre et une quantité très-facilement appréciable d'arsenic. 2 kilogrammes de boue ocracée, représentant environ 2500 litres d'eau, ont fourni 28 milligrammes d'arsenic, soit à peu près 1 milligramme par 100 litres d'eau.

3° En comparant les résultats obtenus par M. Walchner, par M. Flandin et par M. Chatin, on est conduit à penser que les eaux carbonatées sont généralement arséniatées, à l'exclusion des eaux ferrosulfatées.

194. — Note sur la quantité de brome renfermée dans les eaux mères des salines de Kreuznach ; par M. Buchner fils (*L'Institut*, n° 621, p. 415).

Dans 16 onces d'eaux mères du poids spécifique de 1,370, il s'en trouve 13,780 grains.

195. — Procédé pour déterminer la quantité de brome contenue dans les eaux minérales, par M. Heine (*Journal für prakt Chemie*, t. XXXVI, p. 181).

Dans un ouvrage sur l'analyse des eaux minérales, M. Heine décrit

un procédé qu'il a employé pour déterminer approximativement le brome contenu dans les eaux salines.

Ce procédé consiste à déplacer le brome des eaux par une addition progressive de chlore, et à évaluer ensuite la quantité de brome par la coloration que celui-ci communique à un volume déterminé d'éther.

On ne trouve dans cette note aucune indication des précautions à prendre dans le cas où du chlorure d'iode se formerait pendant la réaction.

M. Heine ne se dissimule pas les inconvénients d'une pareille méthode; cependant il s'en est servi pour dresser un tableau indiquant la quantité de brome contenue dans plusieurs eaux mères salines.

196. — Des lacs salins du plateau de l'Araxe et de leurs dépôts; par M. Abich (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 4).

Le moins important de ces lacs se trouve à quelque distance du pied du grand Ararat, près du village de Taschbouroun; ses eaux contiennent du chlorure de sodium, du sulfate et du carbonate de soude. L'analyse a donné 6,66 de résidu solide pour 100 d'eau, et ce résidu contient en centièmes :

Sulfate de soude.....	10,36
Carbonate de soude.....	14,71
Chlorure de sodium.....	74,61

Pendant les chaleurs de l'année, l'eau baisse de 3 à 4 pieds, et laisse sur les bords une couche cristalline de plusieurs pieds de large et de $\frac{1}{2}$ pouce d'épaisseur. Ce dépôt salin est composé de :

Carbonate de soude.....	22,91
Sulfate de soude.....	16,05
Chlorure de sodium.....	51,49
Eau.....	9,88
Traces de magnésie.	

D'autres lacs sont situés au sud-est du petit Ararat. L'un d'eux se distingue par la couleur rouge de ses eaux; il a de un à deux *verstes* d'étendue; il répand à l'entour une odeur alcaline semblable à celle des savonneries. Ses bords se composent d'un terrain blanc de neige, argileux, si mou qu'on s'y enfonce. Ce terrain s'étend assez loin et offre une végétation vigoureuse. Au bord du lac se trouvent des frag-

ments d'un sel très-solide, blanc, tirant un peu sur le rose, dont la cassure est feuilletée. L'eau porte ces fragments en guise de glaçons; quelques-uns même nagent au milieu du lac; par des sondages, M. Abich reconnut que les eaux du lac reposaient sur une croûte saline semblable de plusieurs pouces d'épaisseur; il ne doute pas qu'elle ne s'étende dans tout le bassin.

La croûte saline du sol a pour composition :

Sulfate de soude.....	77,44
Carbonate de soude.....	18,42
Chlorure de sodium.....	1,92
Eau.....	1,18
Traces de magnésie et de manganèse.	

Quant aux fragments qui surnagent, ils renferment :

Sulfate de soude.....	80,56
Carbonate de soude.....	16,09
Chlorure de sodium.....	1,62
Eau.....	0,55
Traces de magnésie et de manganèse.	

M. Abich admet que le sulfate et le carbonate de soude combinés, forment une nouvelle espèce minérale qu'il propose d'appeler *makite*. On ne retrouve nullement dans cette combinaison l'affinité pour l'eau qui caractérise ces composants.

L'eau même du lac a donné à l'analyse :

Sulfate de soude.....	18,18
Carbonate de soude.....	12,08
Chlorure de sodium.....	69,73
Traces de magnésie et de manganèse.	

L'auteur hésite à attribuer la coloration du lac au manganèse; il pencherait à y admettre quelque principe de nature organique.

Près de ce lac rouge se rencontrent de petits étangs qui sont de vrais réservoirs de carbonate de soude; leur eau, qui est d'un jaune

de vin, contient 34,70 pour 100 d'un sel ainsi composé en 100 parties :

Carbonate de soude.....	68,90
Sulfate de soude.....	15,55
Chlorure de sodium.....	15,50

Cette dernière eau ne fournit pas de dépôt salin.

197. — Sur la nature des eaux du lac de Van et du natron que l'on en retire; par M. de CHANCOURTOIS (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1111).

Le lac de Van est situé dans l'Arménistan méridional, près de la frontière de Perse, entre le 38e et le 39e degré de latitude. Sa superficie peut être évaluée à environ 2000 kilomètres carrés. Son niveau est élevé de 1100 mètres au-dessus de celui de l'Océan.

M. de Chancourtois a soumis séparément à l'analyse, d'une part, l'eau du lac; de l'autre, le sel qu'obtiennent les habitants, en amenant cette eau dans de petits bassins où elle s'évapore.

1° Eau.

La densité de l'eau est de 1,0188 à la température de 19°5. 100 parties de cette eau contiennent :

Chlorure de sodium.....	0,938	
Sulfate de soude.....	0,333	
Sulfate de potasse.....	0,055	
Sesquicarbonate de soude...	0,861	correspondant à 0,714 de carbonate neutre.
Sesquicarbonate de magnésie.	0,055	
Silice.....	0,018	
Oxyde de fer.....	traces	
Eau.....	97,740	
	100,000	

En tenant compte de la quantité d'acide carbonique contenu dans l'eau, l'auteur de cette analyse admet l'existence d'un sesquicarbonate de magnésie en dissolution à la faveur du sesquicarbonate de soude.

2° Sel provenant de l'évaporation spontanée de l'eau dans les bassins.

Le sel, tel qu'on le vend, présente des croûtes cristallines, minces,

très-friables, superposées les unes aux autres jusqu'à une épaisseur de 5 ou 6 centimètres, et salies, pour la plus grande partie, par la terre des bassins. On y distingue presque toujours de petits cristaux cubiques de sel marin enchassés dans les couches amorphes des autres sels. La masse attire l'humidité de l'air, mais sans être aucunement déliquescente.

Le carbonate alcalin contenu dans le sel est inférieur au sesquicarbonate; il a pour formule $3NaO, 4CO^2$ et la composition des croûtes cristallines est la suivante :

	Pour 2 grammes.
Chlorure de sodium.....	0,5824
Sulfate de potasse.....	0,0569
Sulfate de soude.....	0,3526
Carbonate de soude.....	0,8041
Carbonate de magnésie....	0,0227
Argile.....	0,0030
Eau.....	0,1783
	2,0000

On emploie ce natron pour faire du savon.

198. — Eau potable de Munich, examinée par M. L. A. Buchner (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLIII, p. 110).

M. Buchner a constaté dans cette eau la présence de l'iode, du brome et du manganèse, en quantités très-petites, il est vrai, mais qu'on peut facilement reconnaître. Par une première évaporation, on trouve d'abord une grande quantité de sulfate de chaux, de plus, du sel marin, des nitrates et sulfates de potasse et de soude; puis ensuite on obtient une solution brun foncé, consistant pour la plupart en nitrate de magnésie, chlorures de calcium et de magnésium, sels ammoniacaux et résidu organique; c'est dans cette solution qu'on retrouve l'iode et le brome.

Pour bien reconnaître ces sels, il faut verser dans la solution du carbonate de soude, filtrer, évaporer, puis calciner le résidu pour détruire les substances colorantes. Alors on pulvérise, traite par l'alcool, évapore de nouveau et redissout le résidu dans l'eau. L'iode et le brome sont faciles à découvrir par les méthodes connues.

Le manganèse se trouve dans le dépôt naturel des réservoirs, avec des carbonates et phosphates de chaux et de magnésie, plus un

peu d'oxyde de fer, d'alumine et de substance organique. En outre, les couches qui se forment à l'intérieur des tuyaux de plomb, consistent presque exclusivement en sesquioxyde de manganèse hydraté. La formation de ces couches est même si abondante, qu'un tuyau de $\frac{3}{4}$ de pouce d'ouverture s'obstrue dans l'espace de deux ans.

199.—Analyse des eaux minérales de Sermaize; par M. Calloud (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. X, p. 278).

Sermaize est un gros bourg du département de la Marne, situé sur la Saulx, et dépendant de l'arrondissement de Vitry-le-Français.

Propriétés physiques. — L'eau de Sermaize paraît posséder une température égale en toutes saisons; elle ne gèle jamais. Elle a toujours marqué en été comme en hiver, environ 11 degrés. La quantité d'eau écoulée en une minute est de 23 litres 40 centilitres. Donc, la source peut fournir en vingt-quatre heures 33,696 litres.

L'eau de Sermaize est incolore, inodore, sa saveur est légèrement styptique et est facilement supportée par ceux qui en boivent, même de fortes proportions. Abandonnée dans une capsule au contact de l'air, il se sépare à la longue un faible dépôt qui contient du carbonate ferreux. Quand on vient à décanter le liquide clair qui surnage le dépôt, celui-ci prend peu à peu une teinte ocracée due à la transformation du carbonate ferreux en sesquioxyde de fer.

Soumise à l'action de la chaleur, cette eau abandonne l'acide carbonique qui constituait les terres à l'état de bicarbonates. A la température de 100 degrés, ce phénomène est plus tranché; elle tient en suspension la totalité des carbonates terreux et ferreux qui se déposent lorsqu'on vient à interrompre le mouvement de l'ébullition.

L'analyse a donné la composition suivante pour 1 kilogramme de l'eau de Sermaize :

Azote et oxygène.....	indéterminé
Acide carbonique libre.....	inappréciable
Bicarbonate de chaux.....	0,48000
Bicarbonate de strontiane.....	0,02000
	0,50000

Report...	0,50000
Bicarbonate de magnésie.....	0,00775
Bicarbonate ferreux.....	0,01010
Chlorure de magnésium.....	0,01000
Sulfate de magnésie.....	0,70000
Sulfate de soude.....	0,04500
Sulfate de chaux.....	0,08500
Silice.....	0,01000
Phosphate d'alumine.....	traces
Matière organique, très-complexe.....	0,19000
Total des principes.....	1,55785

Tous ces principes sont supposés à l'état anhydre.

Si, par le calcul, on soustrait des bicarbonates le poids de l'acide carbonique qui se dégage pendant l'évaporation à siccité d'une même quantité d'eau, on aura alors le poids réel des principes fixes.

Ce poids est à peu près égal à 1,399, poids qui se rapproche infiniment de celui obtenu dans le dosage direct des substances fixes.

200. — Eau purgative de Montmirail, près Vacqueiras (Vaucluse); par M. Blanchet (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. IX, p. 100).

La source qui fournit cette eau a été récemment découverte dans le voisinage des eaux sulfureuses de Montmirail, dont la réputation est déjà ancienne, et dont l'analyse a été faite, en 1818, par Vauquelin.

L'eau est limpide, mais elle offre une teinte verdâtre; sa saveur est légèrement amère, sa température 16°,5.

Son analyse, que l'on doit à M. Blanchet, date de 1843. Elle a fourni les résultats suivants, pour 1 litre d'eau verte :

Bicarbonate calcique...	0,05 grammes.
— sodique...	2,40
— magnésique	1,10
Chlorure magnésique...	5,50
	9,05

Report...	9,05
Sulfate sodique.....	6,90
Acide silicique.....	0,07
Matières organiques....	0,04
Total.....	16,06 grammes.

Cette eau purge, dit-on, beaucoup plus sûrement que l'eau de Sedlitz, bien qu'elle contienne une proportion de sel moitié moindre. Elle est aussi beaucoup moins désagréable à boire et ne fatigue pas l'estomac.

201. — Eau minérale de Saint-Galmier ; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XI, p. 936).

Cette analyse porte sur l'eau minérale d'une nouvelle source d'eau verte à Saint-Galmier (Loire) auprès de l'ancienne, connue sous le nom de *Font-Fort.*

Elle est composée pour 1,000 parties comme il suit :

Substances volatiles.	Air très-riche en oxygène.....			inapprécié	
	Acide carbonique libre.....			près d'un vol. et demi.	
PRINCIPES FIXES 2gr,111 — Substances fixes.	Bicarbonates	de chaux.....		0,9343	1,000
		de magnésie.....		»	
		de soude supposés anhydres.....		0,3450	
		de strontiane.....		inappr.	
		de potasse.....		0,0100	
	Sulfates.....	de chaux / de soude	supposés anhydres.....	0,3100	
	Chlorure de sodium.....			0,4300	
	Nitrate alcalin.....			0,0620	
	Silice, alumine.....			0,0200	
	Oxyde de fer et matière organique.....			traces	
	Eau pure.....			997,959	

202. — Eau sulfureuse de Pierrefonds (Oise) ; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XI, p. 939).

Cette eau est froide (9° à 10°). Elle appartient aux eaux calcaires hydrosulfurées, et se rapproche des eaux d'Enghien, Chamounix, Urtiage, Kisnak, Samoens, la Caille.

Sur 1000 parties elle contient :

Principes volatils.	Azote	traces.	
	Acide carbonique libre		
	Acide hydrosulfurique libre	0gr,0022	1000,0000
Principes fixes. 0gr,3276	Bicarbonates de chaux / de magnésie	0 ,2400	
	Hydrosulfate de chaux	0 ,0156	
	Sulfates de chaux et de soude (anhydres)	0 ,0200	
	Chlorures de sodium et de magnésium	0 ,0220	
	Silice et alumine (terre argileuse) / Sel de potasse / Matière organique	0 ,0500	
	Eau pure	999 ,5556	

203. — Eau minérale de Rouzat (Puy-de-Dôme) (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XI, p. 942).

Cette eau correspond à un établissement thermal ancien; on y trouve les vestiges d'une vaste piscine romaine : sa température est de 31 degrés, elle fournit près de 300,000 litres d'eau par jour.

C'est une eau bicarbonatée natreuse, elle renferme pour 1000 parties :

Principes volatils.	Acide carbonique libre, un peu plus de ½ volume.		
	Air	inappréciés.	
principes fixes : 3,066.	Bicarbonate de soude supposé anhydre	0,9390	1000,000
	— de potasse	0,0120	
	— de chaux / — de magnésie	0,6100	
	Sulfate de chaux / — de soude	0,2250 / 0,7000	
	Chlorure de sodium	0,3300	
	Silicate de soude	0,2130	
	Iodure / Lithine	Indices seulement	
	Oxyde de fer, matière organique	0,0370	
	Eau pure	996,9340	

204. — Eau minérale de Lavardens (Gers); par MM. Lidange et Boutan (*Bulletin de l'Académie de Médecine*, t. XI, p. 941).

C'est une eau saline faiblement ferrugineuse, qui ne contient qu'une proportion minime de principes minéralisateurs. Sa température est de 19 degrés.

On y trouve pour 1,000 parties :

Principes volatils.	Acide carbonique		0,028	1,000
Principes fixes.	Carbonate de chaux		0,190	
	Carbonate de magnésie		0,043	
	Carbonate de fer		0,006	
0,468	Sulfates	de chaux	0,008	
		de magnésie	0,076	
		de soude	0,054	
	Chlorure de sodium		0,044	
	— de magnésium		0,015	
	Hydrochlorate d'ammoniaque		traces	
	Silice et débris de végétaux		0,026	
	Résine		0,005	

205. — Nouvelle analyse de la source du bois à Marienbad ; par M. Kersten (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 65).

La densité de cette eau est de 1003,937.

Sa température = 6,5.

	1000 parties de l'eau de la source ont donné :	1 livre (7680 grains) de l'eau du réservoir a donné :
Sulfate de soude	0,9597	7,3705 grains
id. de potasse	0,2595	1,9945
Chlorure de sodium	0,3674	2,8153
Carbonate de soude	0,6270	4,8230
id. de lithium	0,0009	0,0069
id. de chaux avec strontiane	0,3400	2,6112
id. de magnésie	0,2460	1,8893
id. de protoxyde de fer	0,0234	0,1797
id. de manganèse	0,0045	0,0346
Phosphate d'alumine	0,0020	0,0154
Acide silicique	0,0880	0,6758
Brome	traces	traces
Fluor, acide crénique, combinaisons salines de dépôt et matière organique brune	traces	traces
Acide carbonique libre et combiné avec les bicarbonates	2,9150	22,3872
	5,8334	44,8034 grains

Cette analyse s'accorde avec celle faite en 1843 par M. Steinmann,

et elle montre que l'eau de la source n'a pas changé de composition.

206. — Analyse de l'eau minérale de Loëche; par M. Pyrame Morin (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, 3e série, t. IX, p. 180).

Après avoir donné des indications très-circonstanciées sur les dispositions des sources thermales de Loëche, M. Pyrame Morin résume ainsi les résultats de l'analyse chimique :

Substances dissoutes dans l'eau au moment où on la puise.

Gaz non combinés pour 1000 grammes d'eau.

Acide carbonique....	0,0047	=	3,3890	centimètres cubes
Oxygène.....	0,0015	=	1,0545	id.
Azote.....	0,0145	=	11,5180	id.

Substances fixes :

Sulfate de chaux.....	1,5200
Sulfate de magnésie.....	0,3084
Sulfate de soude.....	0,0502
Sulfate de potasse.....	0,0386
Sulfate de strontiane.....	0,0048
Carbonate de protoxyde de fer.....	0,0103
Carbonate de magnésie.....	0,0096
Carbonate de chaux.....	0,0053
Chlorure de potassium.....	0,0065
Iodure de potassium.....	traces
Silice.....	0,0360
Alumine.....	traces
Phosphate.....	id.
Azotate.....	id.
Sel d'ammoniaque.....	id.
Glairine.....	quant. indéterm.
Total approximatif.....	1,9897

207. — Analyse de l'eau minérale de Salzdetfurth en Hanovre; par M. E. Stieren (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLIII, p. 313).

L'auteur donne comme terme de comparaison une analyse faite

en 1836. On voit ainsi que la composition de cette eau n'a pas changé d'une manière notable.

	1843.	1836.
Acide carbonique	0,07380	0,07380
Carbonate de chaux	0,16165	0,16165
Carbonate de magnésie	0,00539	0,00539
Chlorure de sodium	57,79483	57,83988
Chlorure de magnésium	2,18347	2,40757
Sulfate de chaux	4,97350	4,97350
Sulfate de potasse	0,35761	0,35761
Silice	0,00106	0,00106
Bromure de magnésium	0,04464	0,04464
Résine	0,01710	0,01710
Chlorure d'aluminium	traces	traces
Eau	934,38695	934,11780
	1000,00000	1000,00000

208. — Analyse de l'eau minérale de Hassfurt; par M. de Bibra (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 169).

Éléments en 10000 parties :

	Sources. 1re	2e
Sulfate de chaux	17,78	17,76
Sulfate de magnésie	2,55	2,39
Sulfate de soude	3,41	3,50
Bicarbonate de chaux	4,59	4,87
Carbonate de magnésie	1,28	1,30
Carbonate de protoxyde de fer	0,29	0,73
Chlorure de sodium	1,80	1,76
Silice	0,15	0,25
Iode, brome, probablement combinés avec le magnésium, chlorure de potassium, carbonate de manganèse, alumine, acide crénique	indéterminés	
	31,85	32,56
	9968,15	9967,44
	10000,00	10000,00

Hydrogène sulfuré en 1000 parties d'eau	2,92 centimètres cubes
Acide carbonique libre.....	traces

Densité = 1,0033 à 16°,8.

Analyse d'un dépôt tufier du bord de la source.

Il est rouge jaunâtre, offre çà et là des cristaux microscopiques de spath calcaire et des morceaux de bois et de racines incrustées.

Soustraction faite de l'eau hygroscopique, il contient :

Carbonate de chaux.....	74,26
Carbonate de magnésie.....	6,07
Sulfate de chaux.....	4,89
Oxyde de fer (manganique).....	11,10
Zinc.....	2,91
Alumine.....	0,77
Matière organique.....	traces
	100,00

M. Bibra mentionne que cette eau, conservée dans des réservoirs en bois, renferme, au bout de quelque temps, une matière glaireuse d'un vert jaune qui paraît donner lieu à un dégagement gazeux; M. Bibra n'a d'ailleurs fourni aucun renseignement précis sur la nature de ces gaz.

209. — Eaux minérales et thermales du Chili; par M. Domeyko (*Annales des Mines*, 4e série, t. IX, p. 525).

Dans la Cordillère de Dona Ana se trouve la vallée de l'Estero de los Banos, formée sur les parois par des roches stratifiées et reposant sur un fond de granite.

C'est au milieu de ces granites, au voisinage des roches stratifiées changées en kaolin que sortent les eaux thermales et minérales de cette vallée. Il y en a de diverses températures : les moins chaudes ont une température de 26 degrés. On voit quatre sources principales, outre plusieurs autres de moindre importance. Elles apparaissent au milieu d'une croûte de marnes et d'efflorescences salines dont tout le fond du ravin se trouve recouvert. On les voit sortir les unes à côté des autres, dans un espace de 12 à 15 mètres de longueur; on en voit même quelques-unes qui marquent plus de 30 degrés de différence dans leurs températures, quoique les

ouvertures d'où elles sortent se trouvent à la distance de 2 à 3 pieds l'une de l'autre. Ces eaux n'exhalent pas d'hydrogène sulfuré, mais, en sortant au jour, elles laissent dégager des bulles d'acide carbonique et déposent des quantités considérables de sels. Ces sels, déliquescents par leur nature, produisent une telle sécheresse dans la vallée, que le psychromètre, placé à l'ombre d'une pauvre chaumière construite à l'usage des malades qui y viennent pour s'y baigner (le 11 janvier 1844), donna, à midi, 10 degrés de différence entre les deux thermomètres, la température de l'air étant de 16°,4.

D'après ses observations barométriques, M. Domeyko a trouvé que l'endroit où les eaux thermales sortent au jour est situé à 3258 mètres au-dessus du niveau de la mer. 2 litres de ces eaux, emportés dans des bouteilles bien bouchées, et soumis à l'analyse, donnèrent pour leur composition :

Sulfate de soude	0,001227
id. d'alumine	0,000187
Chlorure de sodium	0,001438
id. de calcium	0,001339
Carbonate de chaux	0,000548
id. de magnésie	0,000029
Silice	0,000004
Acide carbonique libre	0,000066 (?)
Substances organiques	traces
	0,004838

On n'a pas découvert dans ces eaux la moindre trace d'iode ni de brome. Elles ont un goût salé et amer; elles produisent un effet purgatif, et on leur attribue de grandes vertus médicinales.

210. — Analyse des sources de Breitsulz, près de Mulhausen en Thuringe; par M. H. Schmid (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 270).

Résultats de l'analyse pour 100 parties d'eau.

Chaux	0,03834
Magnésie	0,00805
Sodium	0,01186
	0,05825

Report...	0,05825
Chlore.....	0,01510
Acide sulfurique.....	0,03854
Acide carbonique.....	0,03040
Acide silicique.....	0,00400
Alumine et oxyde de fer.....	0,00380
	0,15009

Par évaporation :

Parties solubles.....	0,10974
Parties insolubles.....	0,02750
	0,13724

Analyses antérieures de deux autres sources du même endroit.

I.

Chlorure de sodium.....	0,13548
Sulfate de soude.....	0,03080
Sulfate de chaux.....	0,05355
Carbonate de chaux.....	0,02768
Carbonate de magnésie.....	0,01780
	0,26531

II.

Sulfate de soude.....	0,00380
Sulfate de magnésie.....	0,00654
Sulfate de chaux.....	0,00727
Carbonate de chaux.....	0,03107
Chlorure de sodium.....	0,00118
Silice.....	0,00040
Alun et oxyde de fer.....	0,00012
	0,05038

211. — Recherches chimiques sur les eaux minérales renfermant de l'iode, de Wildegg en Suisse; par M. Buchner fils (*L'Institut*, n° 621, p. 414).

On a découvert à Wildegg, canton d'Argovie en Suisse, il y a quelques années, en creusant un puits artésien dans le calcaire du

Jura et à 345 pieds au-dessous du niveau de l'Aar, une source minérale qui contient de l'iode. Cette eau, qui a une saveur salée et amère très-prononcée et une densité de 1,004, renferme, dans une livre de 16 onces de Bavière, poids médicinal :

Iodure de sodium	0,156	grains
Bromure de magnésium	0,059	
Chlorure de magnésium	9,901	
Chlorure de sodium	73,646	
Chlorure de potassium	0,128	
Chlorure d'ammonium	0,097	
Sulfate de soude	2,022	
Sulfate de chaux avec un peu de carbonate de chaux	13,012	
Carbonate de magnésie	0,152	
Phosphate de chaux et phosphate de magnésie	0,200	
Alumine avec un peu d'oxyde de fer	0,040	
Silice	0,292	
	99,705	grains
Acide carbonique libre	1,420	

212. — Composition de l'eau iodée de Gebangan (dans les Indes hollandaises) ; par M. G. J. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 376).

100 parties de cette eau minérale recueillie en 1843, contiennent, d'après M. Mulder :

Chlorure de calcium	0,0723
Chlorure de magnésium	0,0251
Chlorure de potassium	0,0220
Chlorure de sodium	1,6919
Iodure de magnésium	0,0143
Acide silicique	0,0035
	1,8291

Par une détermination directe, 100 parties d'eau ont donné 1,814 de résidu. La densité de cette eau à 17°,15 était de 1,013.

M. Fresenius avait déjà trouvé que cette même eau, recueillie en 1841, contenait en 100 parties :

Chlorure de calcium	0,06150
Chlorure de potassium	0,06310
Chlorure de sodium	1,22600
Chlorure de magnésium	0,05253
Iodure de magnésium	0,00538
Acide silicique	0,00240
	1,41091
Traces de { Chlorure de lithium, Bromure de magnésium, Gypse, Substances organiques }	0,05509
	1,46600

La densité était de 1,010 à 22° 5.

213. — Eau minérale de Kœnigsborn ; par M. W. Mark (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 276).

Une livre de cette eau fournit :

1° *Sels solubles dans l'eau.*

	Grammes.
Chlorure de sodium	3,7885
Chlorure de potassium	0,0048
Chlorure de magnésium	0,0415
Sulfate de soude	0,1468
Carbonate de soude	0,1221

2° *Sels devenus insolubles par l'ébullition.*

Carbonate de chaux	0,1590
Carbonate de fer	0,0011
Phosphate de chaux	0,0035
Acide silicique	0,0021
Carbonate de magnésie	traces
Perte	0,0043
Traces d'une combinaison bromurée.	

3° *Acide carbonique libre.*

0gr,15 ou 4,13 pouces cubes.

La somme des parties résistant au feu fut trouvée directement de 4gr,371, soit 0,94 pour 100.

214. — Eau minérale de Friedrichshall (1), **près de Jaxtfeld;** par M. Th. Rieckher (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 49).

Les nombres d'analyse sont :

	Grains.
Bromure de magnésium.....	3,135
Iodure id.	1,228
Chlorure id.	33,680
Sulfate de chaux.....	26,265
Chlorure de calcium.....	17,326
Chlorure de sodium.....	1968,460
	2050,094
Eau.....	5630,000
	7680,094

215. — Analyse de l'eau minérale de Busko près de Cracovie; par M. Heinrich (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 386).

D'après la relation dont M. Heinrich accompagne son analyse, cette partie de la Pologne paraît être intéressante sous le rapport minéralogique. On trouve dans les environs de Busko de grands lits de chaux carbonatée et de gypse, et beaucoup de sources salines fort abondantes. A 2 milles ½ de la source dont nous allons communiquer l'analyse, il existe un immense gisement de soufre, dans lequel M. Heinrich trouva 60 pour 100 de soufre pur, et en outre du sulfate de chaux, des carbonates de chaux et de magnésie, plus, un peu de fer.

La source de Busko fournit 52,371 pouces cubes d'eau en 15 minutes. L'eau fraîchement puisée est incolore; elle a une densité de 1,017 à 18°.

La température de la source est constamment de 10°,8. L'eau a l'odeur et la saveur de l'hydrogène sulfuré; elle est en outre fortement salée et un peu amère. Elle ne possède aucune réaction alcaline ou acide. Exposée à l'air, elle ne se trouble qu'au bout de quelques heures; en vases clos et cachetés, elle se conserve plusieurs mois et peut être expédiée au loin.

(1) Voyez sur le même sujet *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 216; 1846, p. 310.

Après avoir séjourné pendant plusieurs jours en contact avec l'air, l'eau abandonne un dépôt dans lequel on reconnaît facilement le soufre et les carbonates de chaux et de magnésie. Chauffée dans un vase ouvert, elle se trouble très-vite, et sépare en grande quantité les combinaisons salines qu'elle tenait en solution.

L'analyse a conduit aux résultats suivants :

1° *Parties volatiles*, 1000 pouces cubes d'eau ont fourni 66 pouces cubes d'un mélange gazeux composé de :

Hydrogène sulfuré	38,00
Acide carbonique	20,00
Oxygène	1,75
Azote	6,25
	66,00 pouces cubes.

2° *Parties solides*, 61103,95 grains ont donné 1000 grains composés de :

Chlorure de sodium	690,000
Chlorure de magnésium	40,462
Iodure de magnésium	2,950
Sulfate de chaux	83,841
Sulfate de magnésie	169,015
Carbonate de chaux	6,526
Carbonate de magnésie	3,022
Corps extractifs (acide humique)	2,080
Perte	2,104
	1000,000 grains.

216. — Eau de la mer du Nord, près de Foehr, duché de Schleswig ; par M. Du Ménil (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVII, p. 152).

1 livre de 16 onces contient :

Chlorure de potassium	3,136
id. de calcium	3,526
id. de magnésium	15,992
id. de sodium	193,000
Sulfate de magnésie	22,380
	238,034

Report..	238,034	
Acide silicique.....	0,880	
Résine et corps extractif.....	0,500	
Brome.....	traces	
En tenant compte de l'eau saline du	239,414	grains.
sulfate de magnésie.....	23,220	
	262,634	grains.

A 16°,8 la densité de l'eau est de 1,0221.

217.—Analyses de la source et de l'eau saline de Ciechocinek en Pologne; par M. Stieren (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLIII, p. 339).

Résultats de l'analyse pour 1000 :

1° *Eau de la source.*

Chlorure de sodium.....	37,63593
Chlorure de calcium.....	3,90510
Chlorure de magnésium,.....	2,12692
Bromure de magnésium.....	0,04460
Sulfate de soude.....	0,50195
Sulfate de potasse.....	0,14600
Oxyde de fer.....	0,01250
Carbonate de soude.....	0,41366
Acide crénique, silice, substances organiques.....	traces
Eau.....	955,21334
	1000,00000

La densité de cette eau de source est 1,035 à 18°,3.

2° *Eau du réservoir* (eau mère).

La densité de cette eau est : 1,295 à 18°,3.

Chlorure de calcium.....	140,3870
Chlorure de magnésium.....	105,3614
Chlorure de sodium.....	47,7260
Bromure de magnésium.....	2,9302
	296,4046

Report...	296,4046
Chlorure de potassium.....	3,9358
Sulfate de soude.....	0,3140
Substance organique.....	
Eau.....	699,3456
	1000,0000

M. Stieren a fait aussi l'analyse de la croûte et de l'écume saline qui se forment dans la fabrication. La croûte des cuves contient 38 à 39 pour 100 de chlorure de sodium. Les autres principes n'ont pas été déterminés. Quant à l'écume saline, elle est composée de :

Chlorure de sodium.....	63,34
Chlorure de calcium.....	15,20
Chlorure de magnésium.....	4,21
Chlorure de potassium.....	0,90
Sulfate et hydrate de chaux.....	6,94
Résidu insoluble dans l'eau, consistant en hydrate et carbonate de chaux, oxyde de fer, etc., etc.....	9,41
	100,00

218.—Eau minérale d'Unna; par M. J. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXIX, p. 330).

L'eau mère d'Unna est jaune brun; sa saveur est amère; sa densité à 14° = 1,3252; sa réaction est neutre.

L'analyse a donné pour 100 parties d'eau :

Chlorure de calcium.....	21,778
Chlorure de magnésium.....	8,862
Bromure de magnésium.....	0,1428
Iodure de magnésium.....	0,02323
Sel marin.....	2,213
Chlorure de potassium.....	0,00992
Sulfate de chaux.....	1,053
Manganèse, lithine, ammoniaque....	traces
	34,091

D'après cette analyse on obtiendrait environ :

1 livre d'iode de 5000 livres d'eau,
1 livre de brome de 800.

219. — Analyse d'échantillons d'eau salée et de bitume envoyés de la Chine (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 667).

M. Bertrand, missionnaire en Chine, ayant fait parvenir à l'Académie des Sciences des échantillons d'eau et de bitume, une commission fut chargée d'examiner ces substances. M. Boussingault, rapporteur de la commission, présente ainsi les résultats de ses recherches.

L'eau salée est rougeâtre, trouble, parce qu'elle contient en suspension de l'argile qui ne se dépose pas complétement par le repos. Une faible quantité de matière mucilagineuse, empruntée probablement à la tige de bambou dans laquelle l'eau a séjourné, s'oppose à la précipitation de cette terre.

L'eau salée ne renferme aucune trace de sulfate; filtrée, elle a donné à l'analyse :

Chlorure de sodium.....	16,0	21,2
Chlorure de calcium.....	3,9	
Chlorure de magnésium.....	1,3	
Chlorhydrate d'ammoniaque..	traces	
Matières organiques.....	traces	
Eau.....	78,8	
	100,0	

Dans les eaux mères qui sont restées après l'extraction du sel marin, on n'a trouvé ni iodure, ni potasse; il est vrai que ces eaux provenaient d'une petite quantité de matières. Par l'addition d'un alcali caustique, il s'y est développé une odeur ammoniacale très-perceptible.

Le bitume, vu par réflexion, est d'un vert obscur; par transmission, il est brun. Sa consistance à la température de 15 degrés, est comparable à celle de l'huile. Il se dissout sans résidu dans l'éther sulfurique; l'alcool ne le dissout pas sensiblement. Soumis à la distillation, à l'aide d'un bain de cire qui permettait d'élever graduellement la température, il a abandonné, à 100 degrés, une huile in-

colore, odorante, ayant les principaux caractères du naphte; cette substance n'existe qu'en très-petite proportion dans le bitume de la Chine. Il a fallu porter le bain de cire à 150 et 200 degrés, pour déterminer une distillation continue. On a recueilli alors, sans qu'il y ait eu cependant ébullition, un carbure d'hydrogène d'un jaune pâle, possédant toutes les propriétés du pétrolène, ce principe liquide des bitumes mous et visqueux. En élevant et maintenant la chaleur du bain à près de 260 degrés, il est resté dans la cornue une substance d'un noir brillant, qui est devenue solide par le refroidissement, et que l'on peut comparer à l'asphalte. En opérant sur quelques grammes de matière, on a pu doser assez exactement les divers produits qui viennent d'être mentionnés, pour assigner au bitume examiné la composition suivante :

Huile très-volatile analogue au naphte.	1,0
Pétrolène.....	86,5
Bitume solide analogue à l'asphalte....	12,2
	100,0

Le rapport de M. Boussingault contient encore quelques détails intéressants sur les deux produits dont nous venons de présenter l'analyse.

L'eau salée provient des puits salins, le bitume des *puits de feu.* Ces puits ne sont, du reste, que des trous de sonde que l'on fait pour se procurer du sel; ils ont ordinairement 500 à 600 mètres de profondeur. Il se dégage des puits de sel un gaz très-inflammable; on perce même des puits dans le but de se procurer du gaz qui est utilisé comme combustible sous des chaudières d'évaporation, ou bien employé à l'éclairage des ateliers.

CHIMIE ORGANIQUE.

220.—Observations sur le mode de combinaison des substances organiques; par M. Berzelius (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 162).

Ces considérations sont consacrées à quelques points de l'histoire des découvertes et des théories de la chimie organique. L'illustre savant fait remarquer que la composition rationnelle des corps est le plus grand problème de la chimie organique, et qu'il reste à résoudre. Il passe en revue les essais d'analyses qui, depuis les travaux de MM. Thénard et Gay-Lussac, ont conduit aux méthodes actuelles; discutant plus loin les principales théories, celle des oxydes organiques, celle des radicaux dont il rappelle qu'il a fourni la première idée en 1817, et enfin la théorie des types, il arrive à reconnaître que les corps organiques possèdent évidemment un mode de combinaison particulier. Bien que les notions acquises en chimie minérale restent, suivant M. Berzelius, le meilleur guide dans l'étude des combinaisons organiques, il admet cependant que, dans l'union même des principaux acides minéraux aux substances organiques, les deux groupements primitifs contribuent d'une manière spéciale à former les groupements complexes.

Maintenant, comment découvrir dans cette combinaison intime des éléments et des principes, ceux qui sont entrés en jeu ? C'est là que réside la difficulté : toutefois, M. Berzelius montre, en discutant plusieurs travaux récents, et notamment celui de M. Kolbe, que l'on peut arriver quelquefois à démêler l'arrangement primitif.

Nous n'avons pas la prétention de donner dans cette courte indication, même une analyse de la dissertation remarquable de M. Berzelius. L'autorité de son nom et l'intérêt du sujet qu'il a traité, suffisent sans doute pour fixer l'attention des chimistes.

221. — De l'action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques; par M. CAHOURS (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 846).

Cette note a pour objet de *prendre date*, et ne renferme que des énonciations succinctes.

L'hydrogène, la benzine $C^{12}H^{6}$, le rétinaphte $C^{14}H^{8}$ et différents carbures d'hydrogène essayés par M. Cahours, sont restés sans action sur le perchlorure de phosphore; mais il en est tout autrement dès que la substance organique est oxygénée. On sait que l'alcool et ses différents congénères, alcools méthylique, amylique et éthalique donnent, quand on les traite par le perchlorure de phosphore, l'éther chlorhydrique de la série. Cette réaction peut se traduire empiriquement en disant que 2 équivalents d'oxygène ont été éliminés sans remplacement, et que 1 équivalent de chlore s'est substitué à 1 équivalent d'hydrogène : ainsi comme exemples :

$C^{2}H^{4} + O^{2}$ se convertit en $C^{2}H^{3}Cl$.
Alcool méthylique éther méthylochlorhydrique.

$C^{10}H^{12} + O^{2}$ se convertit en $C^{10}H^{11}Cl$.
Alcool amylique éther amylochlorhydrique.

En supposant que ce mode d'action pût se généraliser, on devait arriver à des réactions fort curieuses, lorsqu'on emploierait d'autres substances que les alcools. C'est ce que M. Cahours a déjà réalisé pour plusieurs substances organiques. Ainsi, l'alcide benzoïque devait fournir du chlorure de benzoïle.

$C^{14}H^{6}O^{2} + O^{2}$ se convertit en $C^{14}H^{5}ClO^{2}$.
Acide benzoïque chlorure de benzoïle.

La réaction se fait en employant un léger excès de perchlorure de phosphore; elle commence vivement à 100 degrés, et vers 200 degrés on obtient une grande quantité de chlorure de benzoïle en même temps que de l'acide hydrochlorique se dégage.

Les acides cinnamique et cuminique se comportent de même, et fournissent des chlorures de cinnamine et de cumine.

L'acide anisique $C^{16}H^{8}O^{4} + O^{2}$ donne du chlorure d'anisyle :

$C^{16}H^{7}ClO^{4}$.

L'hydrate de phényle et l'anisol sont aussi attaqués avec énergie;

mais les acides du groupe acétique ne paraissent pas se comporter aussi nettement.

222. — Recherches sur les combinaisons azotées; par M. Laurent (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XVIII, p. 266).

Encore un article en face duquel il faut humblement décliner l'insuffisance de l'analyse. L'esprit le mieux disposé à extraire, peut-il en effet se tirer d'une dissertation de trente-deux pages, où s'entassent encore en colonnes serrées les cinq ou six cents formules qui composent invariablement, depuis quelques années, le fond des mémoires de M. Laurent? Si l'on pouvait au moins les reproduire une fois pour toutes!

Au reste, pas un seul fait nouveau. Cette considération suffira peut-être à plusieurs lecteurs pour leur faire pressentir l'essence du travail, et pour qu'ils y recourent avec empressement. Ajoutons encore que d'un bout à l'autre M. Laurent discute du plus grand sérieux l'atome de M. Gerhardt, la notation de M. Gerhardt, etc.

Aussi attendons-nous de Montpellier trente-deux pages au moins sur la classification de M. Laurent, sur ses *monasides* et ses *dyodides.*

223. — Action combinée de l'iode ou du brome, et des alcalis caustiques sur quelques substances organiques; par M. Lefort (*Revue scientifique et industrielle,* t. XXVII, p. 228).

Après avoir rappelé quelques réactions dans lesquelles l'iode ou le brome s'unissent aux alcalis caustiques pour transformer les substances organiques, M. Lefort signale les modifications qu'éprouvent la salicine, l'amygdaline, l'huile de pommes de terre et l'esprit de bois; il indique de dissoudre la matière organique dans l'eau alcaline, d'y ajouter du brome ou de l'iode jusqu'à coloration, et d'évaporer jusqu'à siccité dans un air chaud ou desséché.

L'huile de pommes de terre, soit avec l'iode, soit avec le brome et la potasse, donne de l'acide valérianique, la salicine se convertit en essence de reine-des-prés, sans trace d'acide salicylique. L'amygdaline fournit aussitôt de grandes quantités d'essence d'amandes amères; enfin, avec l'esprit de bois, on obtient l'iodoforme et le bromoforme; la production de ce dernier corps est si abondante, que M. Lefort donne la préférence à ce mode de préparation. On dissout 1 partie de potasse ou de soude dans 1 partie d'esprit de bois;

on refroidit la solution, puis on ajoute du brome jusqu'à ce que la liqueur commence à se colorer; le bromoforme ne tarde pas à se déposer : on le distille sur du chlorure de calcium.

224. — Note sur la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 1020).

Quand on dirige un courant d'air humide, mêlé d'ammoniaque, sur de la craie humectée avec une dissolution de potasse, la température étant élevée vers 100 degrés, il se forme au bout de quelques jours une quantité notable de nitrate de potasse.

225. — Conversion de l'acide nitrique en ammoniaque et de l'ammoniaque en acide nitrique; par M. Fréd. Kuhlmann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 1033).

M. Kuhlmann pense que l'influence des nitrates dans la fertilisation des terres s'explique par leur conversion préalable en produits ammoniacaux; il cite, à l'appui de cette opinion, quelques productions nouvelles d'ammoniaque aux dépens de l'acide nitrique et des nitrates.

Si l'on jette quelques fragments de salpêtre dans un mélange de zinc ou de fer et d'acide sulfurique, ou mieux d'acide chlorhydrique faible, le dégagement d'hydrogène est arrêté ou ralenti jusqu'à ce que tout l'acide nitrique du nitrate soit transformé en ammoniaque.

L'hydrogène sulfuré naissant donne lieu à une pareille transformation avec dépôt de soufre.

Lorsque, en présence d'un mélange de zinc et d'acide chlorhydrique, on place un nitrate dont le métal est précipitable par le zinc, celui de cuivre, par exemple, pour 1 équivalent de zinc dissous, il y a 1 équivalent de cuivre précipité, et 1 équivalent d'acide nitrique du nitrate est transformé en 1 équivalent d'ammoniaque, le tout sans dégagement d'hydrogène.

En dirigeant un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution de chlorure d'antimoine mélangée d'un nitrate, l'acide de ce dernier sel passe à l'état d'ammoniaque.

Pareilles transformations ont lieu par le contact des nitrates avec une dissolution de sulfure d'arsenic dans la potasse, ou avec du protoxyde d'étain et du protoxyde de fer hydraté.

L'auteur rappelle en outre quelques transformations des produits ammoniacaux en acide nitrique.

Lorsqu'on chauffe dans une cornue un mélange de bichromate de potasse, d'acide sulfurique concentré et de sulfate d'ammoniaque, il distille une grande quantité d'acide nitrique.

En chauffant un mélange de bioxyde de manganèse ou de bioxyde de plomb, ou enfin de minium et d'acide sulfurique faible, en présence de sulfate d'ammoniaque, l'ammoniaque du sulfate est également transformée en acide nitrique qui distille.

En étudiant la transformation du gaz ammoniac en acide nitrique par son contact, à une température élevée, avec le peroxyde de manganèse, l'auteur a reconnu que l'on peut trouver, dans cet oxyde, un agent précieux pour fixer indéfiniment l'oxygène de l'air sur l'ammoniaque.

MnO^2 par une première oxydation passe à l'état de MnO, que le contact atmosphérique transforme aussitôt en Mn^3O^4, lequel est susceptible de servir encore à l'oxydation de l'ammoniaque.

226.—Nouveau réactif pour découvrir l'ammoniaque; par M. H. Wackenroder (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 30).

M. Wackenroder fait observer d'abord, en rappelant l'emploi des acides, que l'acide nitrique, modérément concentré, mérite la préférence, et propose ensuite la méthode que voici :

La liqueur ammoniacale froide ou chaude est mélangée de potasse caustique, puis versée dans un verre de montre qui s'en trouve à moitié rempli, on recouvre ce verre sur-le-champ d'un papier blanc non collé, au milieu duquel on a fait tomber quelques gouttes de sulfate de cuivre ou d'oxydule de manganèse; on place une plaque de verre sur le tout. Selon qu'il y a plus ou moins d'ammoniaque libre dégagée de la liqueur, en quelques secondes ou en quelques minutes, le papier de cuivre prend une teinte bleu d'azur plus ou moins foncée; celui de manganèse une teinte orange ou brune. Il suffit de mélanger quelques gouttes d'urine avec la potasse pour apercevoir la réaction. Dans le cas où la liqueur contiendrait de l'hydrogène sulfuré, le papier de manganèse mérite la préférence, quoique, d'un autre côté, celui de cuivre soit plus sensible.

227.—Note sur la décomposition du nitrite d'ammoniaque; par M. E. Millon (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 399).

Une solution aqueuse de nitrite d'ammoniaque se décompose par

la chaleur en azote et en eau, suivant l'équation que donne sa formule :

$$\text{Nitrite d'ammoniaque : } AzO^3,\ AzH^3,\ HO = 2Az + 4HO.$$

En examinant cette décomposition, on reconnaît que tantôt elle se produit d'une manière très-rapide, presque spontanée, et que tantôt, au contraire, elle ne se fait qu'avec beaucoup de résistance.

Cette réaction entre les éléments du nitrite est un phénomène de petite quantité.

Voici, en effet, ce que M. Millon a constaté : une solution de nitrite d'ammoniaque contenue dans un tube de verre à minces parois peut être conservée des heures entières dans un bain-marie d'eau bouillante, sans le moindre indice de décomposition. Il suffit, pour cela, d'ajouter au nitrite dissous une goutte d'ammoniaque caustique. Mais la même solution, plongée dans le même bain-marie, peut se détruire en un moment par une effervescence vive et tumultueuse ; il faut alors ajouter, au lieu d'alcalis, une goutte d'acide : acides nitrique, hydrochlorique ou sulfurique.

Comme conséquence de l'expérience précédente, on est conduit à préparer facilement le nitrite d'ammoniaque. On fait arriver peu à peu dans de l'ammoniaque caustique en excès le produit nitreux résultant de la calcination du nitrate de plomb. On a soin de placer l'ammoniaque dans un creuset de platine entouré d'un mélange réfrigérant. On évapore ensuite dans une atmosphère close, saturée de gaz ammoniac, et desséchée par la chaux.

228. — Sur les amides ; par M. Malaguti (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 851).

M. Malaguti annonce qu'il se propose d'étudier les *amides* d'une manière méthodique ; il en a déjà obtenu huit parmi lesquels il cite la *mucamide*, la *pyromucamide*, la *pyrotartramide*, la *pimelamide*, l'*adipamide*, etc. Il les prépare généralement par l'action de l'ammoniaque sur l'éther correspondant.

Voici quelques faits qu'il publie d'avance.

L'eau de chlore réagit sur l'oxamide, et fournit de l'acide oxalique sans hydrochlorate d'ammoniaque.

L'acide nitrique d'une densité de 1,35 employé dans la proportion de 4 parties pour 1 d'oxamide réagit à chaud et donne nais-

sance à 1 volume d'azote, 1 volume de protoxyde d'azote, et 2 volumes d'acide carbonique.

L'oxalate d'ammoniaque cristallisé, chauffé en vase clos à 200 degrés, se transforme complétement en carbonate d'ammoniaque et en oxyde de carbone sans que l'oxamide apparaisse. L'oxamide chauffée à 300 degrés dans un tube fermé hermétiquement, se convertit en quelques minutes en cyanogène, oxyde de carbone et carbonate d'ammoniaque. Mélangée à du sable et chauffée de 300 à 330 degrés, l'oxamide se décompose de la même manière. A 200 degrés, l'eau et l'oxamide régénèrent l'oxalate d'ammoniaque.

Après avoir donné quelques indications sur la décomposition par la chaleur de la chloracétamide et du chloracétate d'ammoniaque, M. Malaguti passe à l'étude de la mucamide.

L'éther mucique mis en contact avec l'ammoniaque liquide, se transforme sur-le-champ en mucamide.

Cette nouvelle substance est blanche, très-légèrement soluble dans l'eau bouillante, d'où elle se précipite par le refroidissement, en cristaux microscopiques ayant la forme d'un octaèdre à base de parallélogramme obliquangle tronqué à ses deux sommets et présentant l'aspect de tables biselées.

La mucamide est sans aucun goût, insoluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, déterminée à 13°,5 est de 1,589. Sous l'influence de l'eau, elle se transforme en mucate d'ammoniaque, entre 136 et 140 degrés. Les résultats de son analyse s'accordent avec :

$$C^6H^6O^6Az.$$

Cette formule est indiquée par la théorie.

Une dissolution bouillante de mucamide, mise en contact avec de l'acétate de plomb ammoniacal, donne un précipité de mucate de plomb ammoniacal, dont la composition se laisse représenter par :

$$C^{12}H^8O^{14}, 2PbO, AzH^3, 6HO.$$

Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne du sulfure de plomb et du mucate acide d'ammoniaque. Une dissolution saturée bouillante de mucamide, mise en contact avec de l'azotate d'argent ammoniacal, produit une couche miroitante d'argent métallique, au bout d'un certain temps, quelquefois très-court; à 200 degrés, la mucamide brunit; à 208 degrés se fait un abondant dégagement d'eau; à 220 degrés, la masse s'amollit, se fond, donne de la pyro-

mucamide biamidée (laquelle résulte également de la décomposition pyrogénée du mucate d'ammoniaque), donne en outre un peu d'acide pyromucique, de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque; à 240 degrés, la décomposition est terminée. Le résidu est composé de charbon et de paracyanogène : l'apparition de ces deux derniers produits peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Mucamide}}{C^{12}H^{12}Az^2O^{12}} = C^4Az^2 \text{ paracyanogène} + C^8 + 12HO.$$

M. Malaguti indique ensuite comment l'acide pyromucique, le carbonate d'ammoniaque, la pyromucamide biamidée, l'acide carbonique et l'eau peuvent dériver du mucate d'ammoniaque.

Son principal objet dans cette note paraît être de rapprocher la décomposition des amides de la décomposition des sels ammoniacaux renfermant le même acide et de montrer comment l'on passe de l'une à l'autre série par le fait même de la décomposition ignée, l'eau s'ajoutant à l'amide, ou l'eau se retranchant du sel ammoniacal; il explique ainsi la formation de produits très-complexes, lesquels peuvent s'exprimer néanmoins par une série d'équations fort simples. Comme ce point de vue reviendra probablement dans le travail d'ensemble, nous insistons surtout sur les faits de détails.

Voici quelques caractères de la pyromucamide biamidée. On l'obtient dans la distillation sèche du mucate d'ammoniaque ou de la mucamide. Comme elle est peu soluble dans l'eau, on peut la débarrasser de l'acide pyromucique qui l'accompagne souvent, par des cristallisations réitérées.

La pyromucamide biamidée cristallise en lames hexagonales et octogonales; elle est douée d'un goût extrêmement sucré; elle est soluble dans l'alcool et l'éther et peu soluble dans l'eau froide; elle ne dégage d'ammoniaque que par l'ébullition avec les alcalis. Elle fond à 175 degrés, en se colorant; à une température plus élevée, sa décomposition devient manifeste, et la masse liquide ne commence à bouillir que vers 260 degrés. Parmi les produits de sa décomposition, M. Malaguti a remarqué du carbonate d'ammoniaque.

La pyromucamide se distingue de la pyromucamide biamidée, d'abord par sa composition, ensuite par ses caractères physiques. La pyromucamide cristallise en prismes droits à quatre pans à base rectangulaire. Son goût est à peine sucré; elle est soluble dans l'al-

cool, l'éther et l'eau. Son point de fusion est entre 130 et 132 degrés. Dès qu'elle est fondue, elle se colore, et, en élevant un peu la température, elle devient verte, puis bleue, puis violette; enfin, elle noircit et se charbonne. La portion distillée est brune; mais une fois décolorée par le charbon animal, elle reparaît avec tous ses caractères de pureté. Les résultats de son analyse se laissent représenter par

$$C^{10}H^{6}AzO^{4}.$$

En étudiant ces dérivés de l'acide mucique, l'auteur a découvert l'*acide mucovinique.*

Dans la préparation de l'éther mucique, il arrive quelquefois qu'une dissolution aqueuse de cet éther, non encore pur, dégage tout à coup une odeur alcoolique très-prononcée, devient acide, et donne, par l'évaporation, une matière dont l'aspect n'a aucun rapport avec celui de l'éther mucique. On purifie cette matière par des traitements alcooliques, qui enlèvent l'éther mucique dont elle est mêlée; on dissout le résidu dans l'eau, et on le fait cristalliser deux ou trois fois. Cette substance est pure lorsque sa dissolution n'est pas troublée par l'ammoniaque.

Ainsi préparé, ce corps est très-blanc, a un aspect asbestoïde, et la forme de ses cristaux est celle d'un prisme droit à base de parallélogramme. Il est assez soluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool; il a une saveur franchement acide, fond à 190 degrés, en s'altérant; la masse fondue prend, par le refroidissement, l'aspect vitreux; mais, au bout d'un très-long temps, la masse devient opaque et se ramollit. Le résultat de son analyse peut être représenté par

$$C^{16}H^{14}O^{16} = C^{6}H^{4}O^{7},\ C^{4}H^{5}O,\ C^{6}H^{5}O^{8} = \text{acide mucovinique.}$$

1 équivalent de cet acide, exposé à un courant de gaz ammoniac sec, s'échauffe et se solidifie en absorbant 1 équivalent d'ammoniaque. En effet, $0^{gr},211$ de cet acide sont devenus par l'action du gaz ammoniac $0^{gr},228$. Le calcul donne $0^{gr},227$.

Le mucovinate ammoniacal est donc

$$C^{16}H^{14}O^{16},\ AzH^{3}.$$

Ce sel est très-soluble, n'a aucun goût et possède une réaction faiblement acide. Sa dissolution précipite les sels d'argent, de plomb,

de cuivre, de barium, de strontiane, très-peu les sels de calcium et point les sels de zinc, de magnésium, etc., etc. Tous ces précipités sont solubles dans l'acide acétique.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide mucovinique avec de l'oxyde d'argent, il y a dégagement d'acide carbonique, réduction d'une portion de l'oxyde et formation d'un composé argentique, doué de la propriété de faire explosion lorsqu'on le chauffe légèrement. M. Malaguti s'occupe en ce moment de l'étude de tous ces phénomènes.

Ainsi, l'acide mucique devient un des acides les plus féconds; il donne un acide vinique, un éther, deux amides, un acide pyrogéné, qui donne lui-même un amide et un éther.

229. — Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote; par M. Ch. Gerhardt (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 188).

Les chimistes qui se sont préoccupés des rapports de l'azote avec d'autres métalloïdes, tels que le chlore et l'oxygène, ont reconnu depuis longtemps que, pour exprimer les véritables relations de son équivalent, il fallait admettre que Az=3O=3Cl, etc.; en d'autres termes, l'équivalent de l'azote n'est point Az=177, mais le tiers de ce nombre =59; et lorsqu'on veut transformer un composé où l'azote s'est substitué en un composé oxydé ou chloré correspondant, il faut remplacer Az par 3Cl, par 3O, etc.

En se plaçant de ce point de vue, la combinaison curieuse que M. Henri Rose a découverte en faisant agir l'ammoniaque sur le perchlorure de phosphore, l'azoture de phosphore qu'il exprime par $PhAz^2$, échappe à toutes les séries constituées pour le phosphore. En substituant, en effet, à ces 2 équivalents d'azote, leur équivalent en oxygène, on arrive à supposer une combinaison oxygénée de phosphore à 6 équivalents d'oxygène PhO^6, ou bien à réduire d'un sixième la proportion d'azote admise par M. H. Rose dans son azoture; ou bien enfin, à supposer, suivant le mode d'union de l'ammoniaque avec les composés oxygénés et chlorés, que AzH^3 a fait disparaître tout le chlore du perchlorure de phosphore, par l'élimination d'un même nombre d'équivalents d'hydrogène et à représenter nécessairement l'azoture de M. H. Rose par

$$PhAz^2H.$$

On a eu effet :

$$PhCl^5 + 2AzH^3 = PhAz^2H + 5HCl.$$

Cette dernière formule ne diffère de celle qui a été donnée par cet habile chimiste, et admise plus tard, sur de nouvelles expériences, par MM. Woehler et Liebig, que par 1 équivalent d'hydrogène, 1,6 pour 100. Cette composition laisse toujours subsister les mêmes relations entre le phosphore et l'azote. C'est cette formule que M. Gerhardt admet par déduction, et non par analyse directe. Il accompagne d'ailleurs son opinion de deux faits intéressants que nous allons faire connaître.

Après avoir autant que possible saturé de gaz ammoniac le perchlorure de phosphore, M. Gerhardt décompose le produit de la réaction par l'eau, et en retire un nouveau composé qu'il appelle phosphamide, et qui aurait pour formule : PhO^2, Az, AzH^3. La phosphamide perdrait par la chaleur 1 équivalent d'ammoniaque, et deviendrait PhO^2Az. M. Gerhardt appelle ce second produit biphosphamide.

Quant à l'azoture de phosphore obtenu par M. H. Rose, il le considère comme un mélange de biphosphamide, et de deux corps hypothétiques, le phospham qui ne serait autre que $PhAz^2H$ et la chlorophosphamide que M. Gerhardt ne parvient pas davantage à isoler.

Ce travail laisse dans l'indécision en ce qui concerne la composition de l'azoture de phosphore; mais les faits observés par M. Gerhardt, dans le lavage du perchlorure de phosphore ammoniacal, sont, en admettant leur parfaite exactitude, d'une importance réelle pour la connaissance des composés dérivés de l'ammoniaque.

Voici les indications pratiques que fournit l'auteur :

Phosphamide. — Il est fort difficile de saturer complétement d'ammoniaque le perchlorure de phosphore, de manière à n'avoir qu'un mélange de sel ammoniac et de chlorophosphamide; souvent, quand le perchlorure paraissait saturé et exhalait l'odeur de l'ammoniaque, il redevint néanmoins acide au bout de quelques heures de séjour dans un flacon bouché à l'émeri. On le broya alors dans un mortier, et on l'exposa de nouveau à l'action du gaz alcalin; cette opération fut répétée jusqu'à ce que le perchlorure n'en parût plus absorber dans les circonstances ordinaires.

Délayée dans l'eau, la masse blanche, d'abord neutre ou légère-

ment alcaline, la rendit bientôt acide par suite d'une formation d'acide chlorhydrique, en même temps que l'eau se chargea d'une grande quantité de sel ammoniac. On continua les lavages jusqu'à ce que l'eau filtrée ne donnât plus, avec le nitrate d'argent, de précipité de chlorure. Ceci exige beaucoup de temps, et même l'emploi de l'eau bouillante; cependant, il ne faudrait pas se laisser induire en erreur par la formation seule du précipité blanc, occasionnée, dans les eaux de lavage, par le nitrate d'argent; car l'eau bouillante détermine la formation d'une minime quantité de métaphosphate, de sorte que les dernières eaux sont toujours légèrement troublées par le sel d'argent; mais le précipité se redissout complétement dans l'acide nitrique.

On peut aussi, pour avoir plus promptement un produit pur, le faire bouillir pendant quelque temps avec de la potasse diluée, puis avec de l'acide nitrique faible, et enfin avec de l'eau; cependant ce mode de purification présente un inconvénient en ce que le produit donne de très-fréquents soubresauts quand on porte à l'ébullition la potasse ou l'acide où il se trouve en suspension.

On reconnaît la pureté du produit en le chauffant dans un petit tube. S'il est entièrement pur, il ne donne pas de sublimé de sel ammoniac; on arrive à ce degré de pureté par de fréquents lavages à l'eau bouillante.

Desséché au bain-marie, le corps ainsi obtenu se présente sous la forme d'une poudre blanche et insipide, dont M. Gerhardt a déterminé la composition de la manière suivante :

Pour doser le phosphore, on a mélangé la matière avec de la litharge en poudre fine, et provenant de la calcination du nitrate pur; puis le tout ayant été arrosé d'acide nitrique pur, on a évaporé et calciné; l'excédant de poids sur la litharge employée donna la quantité de PhO^5, qui est restée en combinaison avec elle.

L'hydrogène se dose comme s'il s'agissait d'une matière organique, par combustion avec de l'oxyde de cuivre.

On détermine l'azote à l'état d'ammoniaque en calcinant la matière avec un mélange de soude et de chaux, d'après les prescriptions de MM. Will et Varrentrapp; mais, comme elle dégage du gaz ammoniac pur, il faut, pour éviter les absorptions, brûler en même temps une certaine quantité de sucre, de manière à former des gaz permanents non absorbables par l'acide hydrochlorique. Les nombres de l'analyse conduisent à représenter la phosphamide par

$$PhO^2, Az, AzH^3.$$

MM. Woehler et Liebig avaient décrit un hydrate d'azoture de phosphore, obtenu dans les mêmes circonstances que la phosphamide, et dont la formule ne différait de celle de M. Gerhardt que par 1 équivalent d'hydrogène : ils représentaient cet hydrate par

$$PhAz^2, 2HO.$$

Ce troisième équivalent est d'une très-grande valeur pour l'interprétation du résultat. La phosphamide se déduit évidemment de 1 équivalent d'acide phosphorique, PhO^5 sur lequel 2 équivalents d'ammoniaque ont fait porter leur action en éliminant 3 équivalents d'eau.

$$PhO^5 + 2AzH^3 = PhO^2, Az, AzH^3 + 3HO.$$

C'est un des modes d'union habituels à l'ammoniaque ; et le composé découvert par M. Soubeiran, dans l'action du gaz ammoniac sur le chlorure de soufre, offre une constitution entièrement analogue.

La phosphamide peut être séchée sans décomposition jusqu'à 100 et 150 degrés ; ce n'est que vers 220° qu'elle commence à donner de l'ammoniaque : par une chaleur suffisante, elle perd 1 équivalent d'ammoniaque, et devient biphosphamide PhO^2, Az.

Il suffit, pour effectuer cette dernière métamorphose, de prendre de la phosphamide bien sèche, et de la maintenir assez longtemps au rouge sombre, à l'abri de l'air, par exemple dans un long tube en verre fermé par un bout. La phosphamide perd ainsi, à l'état d'ammoniaque, la moitié de son azote et la totalité de son hydrogène ; elle ne change presque pas d'aspect ; seulement elle devient légèrement grisâtre ; mais cette teinte paraît accidentelle, et provient sans doute d'une trace de matière organique, peut-être de papier qui adhère à la phosphamide quand on la détache du filtre. La présence de la moindre trace d'humidité dans la phosphamide employée se trahit par la fusion des parcelles où la réaction s'établit, et le produit renferme alors de l'acide métaphosphorique.

Placée dans les mêmes circonstances que la phosphamide, elle se comporte identiquement de la même manière : calcinée à l'état humide dans un tube, elle donne de l'acide métaphosphorique et de l'ammoniaque ; fondue avec de la potasse, elle donne du phosphate tribasique et de l'ammoniaque.

230. — Mémoire sur la décomposition et sur l'analyse des composés d'ammoniaque et de cyanogène ; par M. ROBERT SMITH (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 222).

Dans une communication faite à la société royale de Londres, M. Smith annonce d'une manière très-sommaire les résultats d'un travail qui paraît intéressant. Nous regrettons de ne pas trouver plus de détails sur les expériences nombreuses indiquées par M. Smith, et nous transcrivons son résumé.

Ce mémoire est divisé en quatre parties : la première traite de la décomposition de l'ammoniaque et de ses composés par ceux du chlore; en recueillant et mesurant l'azote qui se dégage, on a, suivant l'auteur, un mode prompt et sûr d'évaluer la proportion d'ammoniaque dans la solution soumise à l'analyse. Le chlorure de chaux a été généralement le sel employé à cet usage, et M. Smith considère cette méthode comme particulièrement applicable à l'analyse des substances organiques.

La seconde partie traite de la décomposition et du dosage de l'acide cyanhydrique et de ses composés par le chlorure de chaux qui donne de l'azote gazeux et du carbonate de chaux. Ce procédé n'exige que quelques secondes. Dans certains cas l'emploi du chlorure de soude est préférable à celui de chaux, à cause de la solubilité de tous les sels qui se forment ainsi. L'auteur trouve que la même méthode est applicable aussi à l'analyse des composés de cyanogène, car les cyanures alcalins sont décomposés par lui aussi rapidement que l'acide cyanique lui-même. Les ferrocyanides sont également décomposés avec une grande rapidité. L'auteur, dans la troisième partie de son mémoire, fait connaître les résultats de ses essais sur les hypochlorites comme agents de décomposition de l'acide urique, agents tellement satisfaisants que ces sels pourraient être employés avantageusement comme dissolvants des calculs d'acide urique dans la vessie. Il propose aussi l'emploi du chlorure de chaux comme un mode prompt et certain d'évaluer la quantité d'azote contenue dans l'urine, d'après la proportion de gaz dégagée par son action sur les composés azotés. Enfin, dans la dernière partie, l'auteur décrit les appareils dont il s'est servi dans ses expériences.

231. — Préparation du cyanogène ; par M. HARZEN MÜLLER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p 102).

M. Kolb de Kirn avait conseillé de préparer le cyanogène en

employant un mélange de 1 équivalent de ferrocyanure de potassium, 1 équivalent de peroxyde de manganèse, et 2 équivalents de bisulfate de potasse. M. Müller a mis ce résultat à l'épreuve et n'a pu en retirer aucun résultat satisfaisant.

232.—Action de plusieurs métaux sur la solution aqueuse du cyanure de potassium; par M. Elsner (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 441).

La solution aqueuse du cyanure du potassium suit à l'égard de différents métaux un ordre d'affinité tout spécial. M. Elsner a examiné de ce point de vue quelques métaux qui, tantôt se dissolvent dans le cyanure en dégageant de l'hydrogène; tantôt ne se dissolvent qu'à la faveur de l'air atmosphérique qui doit préalablement les oxyder; tantôt, enfin, restent inattaqués. Ainsi le fer, le zinc, le nickel et le cuivre produisent un dégagement d'hydrogène. Le cadmium, l'argent et l'or exigent pour se dissoudre le concours de l'oxygène. L'étain, le mercure et le platine ne se dissolvent pas.

233.—Relation électrique des métaux à l'égard du cyanure de potassium; par M. Poggendorff (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 597).

M. Poggendorff a examiné le rapport électrique qui existe entre les métaux et le cyanure de potassium, rapport qui est très-différent de celui qui existe entre ces métaux et d'autres réactifs chimiques. Les métaux inscrits plus bas sont rangés dans l'ordre suivant lequel ils sont le plus positifs à l'égard d'une dissolution de 1 partie de cyanure de potassium dans 8 parties d'eau.

Zinc amalg.	Étain.	Plomb.	Fer malléable.
Zinc.	Argent.	Mercure.	Platine.
Cuivre.	Nickel.	Palladium.	Fonte de fer.
Cadmium.	Antimoine.	Bismuth.	Charbon.

Les relations qui existent entre eux et une dissolution de cyanoferrure de potassium dans 8 parties d'eau sont très-différents; les métaux se succèdent dans l'ordre suivant : zinc, cadmium, plomb, cuivre, antimoine, étain, bismuth, nickel, fonte de fer, fer malléable, palladium, argent, charbon et platine.

Cette recherche a été suscitée par une combinaison hydroélectrique de M. Jacobi, qui se compose d'argent, d'une dissolution

de cyanure de potassium, d'une dissolution de sulfate cuivrique et de cuivre, ou bien, à la place des deux derniers, d'acide nitrique de platine ou de charbon; l'argent y est le métal positif, et l'électricité de contact entre les métaux est vaincue par celle qui résulte du contact des métaux avec les liqueurs.

234. — Note sur la décomposition des cyanures jaune et rouge de potassium et de fer par les rayons solaires; par M. Schoenbein (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 211).

Une solution de cyanoferrure de potassium conservée dans l'obscurité ne change pas de couleur; mais dès qu'on l'expose aux rayons solaires, sa nuance jaunâtre devient beaucoup plus foncée; l'odeur de l'acide cyanhydrique se manifeste sensiblement; il se fait en même temps un dépôt rouge qui paraît être du peroxyde de fer. Enfin la solution présente une réaction alcaline prononcée.

Cette décomposition est surtout très-rapide quand on expose au soleil des morceaux de toile ou de papier préalablement imprégnés de cyanoferrure.

Dans les mêmes circonstances une solution limpide de cyanure rouge dégage de l'acide prussique et laisse précipiter du peroxyde de fer. M. Schoenbein n'ajoute rien de plus à ces observations.

235. — De la réaction du ferrocyanure de potassium sur les sels de baryte et de strontiane; par M. Vogel fils (*L'Institut*, n° 621, p. 415).

M. Vogel s'est assuré qu'il n'existe pas dans le commerce de ferrocyanure de potassium, même régulièrement cristallisé, qui ne renferme plus ou moins de sulfate de potasse.

La réaction souvent équivoque de ce sel sur ceux de baryte et de strontiane doit être attribuée au sulfate. Lorsqu'on se sert de ferrocyanure de potassium parfaitement purgé de sulfate on obtient dans les sels de baryte un précipité immédiat et volumineux, tandis que les sels de strontiane n'éprouvent aucun trouble ou du moins ne sont troublés que très-faiblement à l'état de concentration et après beaucoup de temps.

Ce trouble disparaît très-aisément dès qu'on l'étend d'eau, attendu que le sel double de strontiane est beaucoup plus soluble dans l'eau que celui de baryte.

Pour purifier le ferrocyanure de potassium, ce qu'il y a de mieux à faire, est d'y ajouter une faible dose d'acétate de baryte. Après

que le sulfate de baryte a été séparé par le filtre, on chauffe la dissolution jusqu'à siccité et on enlève l'acétate de potasse en traitant à plusieurs reprises par de l'alcool fort.

236. — Production du ferrocyanure de zinc ; par M. Jonas (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 252).

En faisant un mélange de zinc métallique et de bleu de Prusse que l'on suspend dans l'eau et en y ajoutant un peu d'acide hydrochlorique et d'acide oxalique, on obtient, par une digestion de quelques jours et une agitation fréquente, du ferrocyanure de zinc.

$$C^2Az, Fe + 2(C^2Az, Zn).$$

Le sel ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau et l'acide hydrochlorique ; on le purifie en le faisant digérer avec du zinc et de l'acide hydrochlorique, ou bien en le dissolvant dans une lessive alcaline. Cette dernière solution qui constitue, comme on sait, une combinaison du ferrocyanure de zinc avec la soude ou la potasse, est ensuite traitée par l'acide hydrochlorique qui précipite le ferrocyanure de zinc.

237. — Combinaisons du cyanogène avec le fer ; par M. Williamson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 225 et *Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 156).

Lorsqu'on prépare l'acide prussique au moyen du prussiate jaune de potasse et de l'acide sulfurique très-affaibli, on obtient pour résidu une masse verdâtre que l'on s'accorde à représenter par 3 équivalents de cyanogène, 2 équivalents de fer et 1 équivalent de potassium. Cette combinaison semble correspondre au cyanoferrure ; 1 équivalent de fer y remplacerait 1 équivalent de potassium.

$(C^2Az)^3$, Fe, 2K cyanure jaune.
$(C^2Az)^3$, Fe^2, K combinaison verte.

Ce cyanure vert fournit un cyanure bleu toutes les fois qu'on l'oxyde et qu'en même temps on lui enlève du potassium.

M. Williamson a étudié ce mode de transformation en employant l'acide nitrique étendu de 20 fois son volume d'eau. On y délaye le produit et l'on chauffe presque à 100 degrés : il se fait un dégagement abondant de bioxyde d'azote, on éloigne alors le vase du feu et la réaction continue d'elle-même. S'il reste du cyanure vert non

attaqué, on ajoute encore un peu d'acide nitrique, et on chauffe au besoin. Une décomposition trop avancée se reconnaîtrait à l'apparition du cyanure rouge de potassium. Les eaux mères ne contiennent que du ntirate de potasse et pas traces de fer. Le produit obtenu est d'un beau violet ; lavé avec soin, il contient encore du potassium; chauffé à 100 degrés, il renferme : 6 équivalents de cyanogène, 4 équivalents de fer, 1 équivalent de potassium.

C'est une combinaison qui se rattache au cyanure rouge de potassium, mais 2 équivalents de potassium sont remplacés par 2 équivalents de fer.

$(C^2Az)^3, K^3 + (C^2Az)^3, Fe^2$ cyanure rouge de potassium.
$(C^2Az)^3, K, Fe^2 + (C^2Az)^3, Fe^2$ cyanure violet.

Le cyanure violet, chauffé avec du cyanure jaune, le transforme en cyanure rouge ; M. Williamson pense que c'est une bonne méthode pour préparer ce dernier produit.

Une ébullition prolongée avec l'acide nitrique transforme le cyanure violet en une combinaison plus cyanurée d'un beau vert et qui ne renferme plus qu'une quantité très-petite de potassium. On y trouverait environ 1 équivalent de potassium pour 24 équivalents de fer.

En remplaçant dans la formule cette petite qnantité de potassium par une quantité équivalente de fer, on voit que ce cyanure vert peut se représenter par 2 équivalents de sesquicyanure de fer unis à 1 équivalent de protocyanure, plus 5 équivalents d'eau.

$$2[(C^2Az)^3Fe^2] + (C^2Az)Fe + 5HO.$$

Le composé vert analysé par M. Pelouze renferme 1 équivalent de sesquicyanure de moins.

$$(C^2Az)^3Fe^2 + (C^2Az)Fe + 4HO.$$

Le cyanure vert de M. Williamson traité par la potasse caustique, laisse déposer du sesquioxyde de fer et produit une solution d'un rouge brun qui précipite les sels ferreux et ferrique.

Bleu de Prusse obtenu à l'aide du cyanure rouge de potassium.

Un protosel de fer versé dans une solution de cyanure rouge en excès donne un précipité bleu (A) qui retient toujours une quantité

notable de potassium : pour 9 équivalents de fer, 1 équivalent de potassium ; en opérant d'une manière inverse, et en mettant en digestion le cyanure rouge dans un excès de protochlorure de fer, on obtient un autre composé bleu (B) dans lequel la proportion de potassium est si petite qu'elle ne peut s'évaluer en équivalent.

Ces deux cyanures A et B correspondent au cyanure rouge.

$(C^2Az)^6, Fe^2 + 3K$ cyanure rouge.
$(C^2Az)^{12}Fe^4 + K, 5Fe$ cyanure A.
$(C^2Az)^6Fe^2, + 3Fe$ cyanure B.

On doit remarquer que le cyanure A ne saurait se formuler sans doubler la molécule du cyanure rouge. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à une solution de cyanure rouge, on obtient un précipité vert. En faisant bouillir ce précipité pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique en excès, la couleur verte se change en bleu, en même temps qu'il y a formation d'ammoniaque aux dépens du cyanogène.

Ce composé bleu paraît se représenter comme le cyanure B et contient de plus 13 équivalents d'eau, lorsqu'il a été desséché entre 30 et 40 degrés à l'abri du contact de l'air.

$$(C^2Az)^6Fe^2 + 3Fe + 13HO.$$

Bleu de Prusse dérivé du cyanure jaune de potassium.

Les recherches de MM. Gay-Lussac et Berzelius ont appris que le bleu de Prusse obtenu à l'aide du cyanure jaune retenait toujours du potassium. M. Williamson est pourtant parvenu à obtenir un bleu de Prusse tout à fait exempt du métal alcalin, en remplaçant le cyanure ferrosopotassique par l'acide ferrocyanhydrique. Il emploie un excès de perchlorure de fer et y verse l'acide ferrocyanhydrique ; il se forme une poudre d'un bleu très-foncé, qui, séchée à 30 ou 40 degrés à l'abri de l'air et de la lumière, renferme 9 équivalents de cyanogène, 7 équivalents de fer et 20 équivalents d'eau.

$$(C^2Az)^9, Fe^4 + 3Fe + 20HO.$$

Fe^4 appartient ici au sesquicyanure de fer ; il a la valeur de 6 équivalents de fer (6Fe) contenus dans le protocyanure, et la combinaison pourrait se représenter aussi par 2 équivalents de sesquicyanure de fer unis à 3 équivalents de protocyanure.

$$2[(C^2Az)^3, Fe^2] + 3(C^2Az, Fe).$$

Ce bleu de Prusse perd très-facilement de l'acide prussique à l'air et à la lumière ; et comme il se fixe en outre de l'oxygène, on considère qu'il se fait là une combinaison de bleu de Prusse et d'oxyde de fer ; mais c'est une altération sur la nature de laquelle on ne sait rien de positif.

Lorsqu'on traite ce bleu de Prusse par la potasse, il donne du cyanure jaune et du sesquioxyde de fer ; la proportion de ce dernier est toujours plus forte que la formule ne l'exige en raison des altérations que produisent la dessiccation, la lumière et l'humidité.

En faisant digérer une solution de cyanure jaune avec un grand excès de perchlorure de fer, M. Williamson s'est assuré que le précipité renfermait encore 1 équivalent de potassium pour 27 équivalents de fer.

On sait que 2 échantillons de bleu de Prusse analysés par M. Berzelius donnèrent sensiblement pour 1 équivalent de potassium, l'un 6 équivalents de fer, l'autre de 7 à 8 équivalents.

Le bleu de Prusse se dissout facilement dans l'acide oxalique ; le carbonate de potasse, ajouté à la liqueur, change la couleur bleue en rouge brun ; mais ce n'est que par l'ébullition qu'il se précipite de l'oxyde de fer, dont la quantité forme les $\frac{6}{10}$ de celle contenue dans le bleu de Prusse : dans le liquide filtré, l'acide hydrochlorique fait naître de nouveau un précipité bleu. Cette réaction mérite une étude plus approfondie.

On remarque en général que la couleur du bleu de Prusse est d'autant moins violacée et d'un bleu plus foncé que la quantité de potassium y est plus petite.

M. Williamson a observé que le précipité rouge brun, formé dans les sels de cuivre par le cyanure jaune, et le précipité gris jaunâtre formé par le cyanure rouge, contiennent du potassium. Ce dernier précipité donne avec la potasse du cyanure rouge et de l'oxyde cuivrique ; il perd du cyanogène par l'action de la lumière, et devient brun à sa surface.

Le précipité brun est décomposé, quoique difficilement, par l'hydrogène sulfuré. Le liquide acide résultant de cette décomposition, évaporé dans le vide, fournit une masse bleuâtre à reflets rouges, soluble dans l'eau, et dont la composition se rapproche de la formule :

$$(C^2Az)^{12}, Fe^4, H^7, K.$$

238. — Note sur une combinaison de bleu de Prusse avec l'ammoniaque; par M. Monthiers (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 262).

Quand on traite le bleu de Prusse ordinaire par l'ammoniaque, une partie du fer passe à l'état de sesquioxyde, l'autre à l'état de ferrocyanhydrate. M. Monthiers pense que ces produits sont l'expression d'une réaction finale, et qu'intermédiairement on peut obtenir un composé complexe, nouveau bleu de Prusse, dont l'ammoniaque est un des éléments constituants et que pourtant un excès d'ammoniaque décompose.

Toutefois ce bleu ammoniacal n'a pu être préparé en traitant directement par l'ammoniaque liquide le bleu de Prusse tout fait. Voici le procédé décrit par M. Monthiers.

Dans une dissolution de protochlorure de fer, préparé avec de l'acide hydrochlorique pur et du fer presque pur (que le commerce donne sous le nom de fils de clavecin), on verse un excès d'ammoniaque liquide, et on porte le tout sur un entonnoir dont la douille plonge dans une dissolution chaude de ferrocyanure de potassium. Au moment du mélange des deux liquides, il se forme un précipité parfaitement blanc, qui à l'air s'oxyde et devient bleu, comme ferait le protocyanure de fer ordinaire; cela fait, on met le précipité en contact avec du tartrate d'ammoniaque; ce sel dissout très-bien et à froid le sesquioxyde de fer formé simultanément avec le bleu. On maintient le tout pendant quelques heures à une température de 60 à 80 degrés; on lave plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne se troublent plus par les réactifs. On obtient ainsi un précipité d'une nuance très-pure que l'on peut sécher à l'étuve.

Le bleu ammoniacal ainsi préparé se présente sous forme d'une poudre d'un bleu légèrement violacé, qui, par la calcination, laisse 50 pour 100 de sesquioxyde de fer, dont la réaction n'est nullement alcaline, comme l'est toujours celle du bleu de Prusse.

Chauffé à 100 degrés, le bleu ammoniacal commence à donner des vapeurs d'acide cyanhydrique, mais ce n'est guère que vers 160 degrés que la décomposition est sensible. La potasse, les alcalis fixes même à froid, le décomposent immédiatement; l'ammoniaque se dégage et le peroxyde de fer en est séparé. Quant à l'ammoniaque liquide, son action est très-lente et peu sensible, à moins que la so-

lution ne soit très-concentrée, encore faut-il plusieurs heures pour qu'elle soit appréciable.

Le mode d'altération que lui font subir les acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, l'eau régale, est le même que pour le bleu de Prusse : cependant le bleu ammoniacal paraît plus stable que le bleu ordinaire.

Le tartrate d'ammoniaque, qui possède la propriété très-remarquable de dissoudre complétement et à froid le bleu de Prusse, n'attaque ni à froid ni à chaud le bleu ammoniacal ; ce caractère très-net permet de distinguer facilement ce nouveau composé des divers bleus de Prusse.

L'analyse du bleu ammoniacal a donné des nombres qui conduisent à la formule :

$$Fe^7(C^2Az)^9, 9HO + 3AzH^3.$$

qui peut se traduire par :

$$3[Fe(C^2Az)AzH^3] + 2[Fe^2(C^2Az)^3] + 9HO.$$

239. — De l'action du ferrocyanure de potassium sur le tartrate et le citrate de fer, et de l'acide tartrique, simultanément avec l'ammoniaque, sur le bleu de Prusse; par M. Ch. Calloud (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 182).

M. Calloud signale quelques réactions qui méritent de fixer l'attention : le tartrate neutre de fer, et le citrate neutre, précipitent par les ferrocyanures alcalins comme tous les autres persels de fer ; mais le précipité formé n'a pas toutes les apparences du bleu de Prusse ordinaire, et sa couleur est souvent très-modifiée, sans que cela provienne de l'excès d'un des sels réagissants.

Le tartrate de fer avec excès d'acide tartrique, au contraire, ne précipite pas par la solution de ferrocyanure de potassium, et la liqueur devient immédiatement bleue en restant limpide. Au bout d'un temps très-prolongé, il se fait un léger précipité, qui n'est point dense comme le bleu de Prusse ; la liqueur reste néanmoins claire et bleue.

Évaporée à siccité, cette liqueur bleue, obtenue du mélange de la solution de tartrate de fer à excès d'acide tartrique et de ferrocyanure, ne change pas de propriété ; elle se concentre par la chaleur sans se décomposer ; le produit de l'évaporation reste d'un beau bleu foncé et se redissout dans l'eau.

L'ammoniaque détruit la couleur bleue du mélange.

Cette décoloration effectuée par l'ammoniaque sur le bleu soluble (du tartrate acide de fer et du cyanoferrure) s'explique par la formation immédiate du tartrate double de fer et d'ammoniaque, lequel, comme on le sait déjà pour les autres tartrates doubles de fer et d'alcalis, est sans action sur le cyanure double de fer et de potassium.

Le citrate de peroxyde de fer avec excès d'acide citrique et le ferrocyanure de potassium forment un bleu soluble, également décomposable par l'ammoniaque.

Ainsi que l'a reconnu M. Monthiers, le tartrate d'ammoniaque possède la propriété de dissoudre le bleu de Prusse; mais, suivant M. Calloud, la réaction est tout autre, suivant qu'on verse sur le bleu de Prusse une solution de tartrate d'ammoniaque tout fait, ou de l'acide tartrique, puis de l'ammoniaque en dernier lieu. Dans le premier cas, le bleu de Prusse se dissout et la dissolution est d'une magnifique couleur violette; dans le second, le bleu de Prusse précipité ne se dissout pas, et le bleu devient blanc, en présentant plusieurs phases de coloration suivant la quantité d'ammoniaque ajoutée; ainsi il devient : *violet, pourpre, améthyste, rose, rose pâle,* puis *blanc.*

240. — Combinaisons cyanurées du platine; par MM. Knop et Schnedermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 461).

On ne connaissait jusqu'ici parmi les cyanures doubles formés par le platine que le sel de M. Gmelin

$$PtC^2Az, KC^2Az, 3HO$$

correspondant à l'acide de M. Doebereiner,

$$PtC^2Az, HC^2Az$$

et le sesquicyanure découvert par M. Knop et exprimé par :

$$2(KC^2Az) + Pt^2(C^2Az)^3 + 5HO.$$

MM. Knop et Schnedermann viennent de préparer de nouvelles combinaisons dans lesquelles entre le bicyanure de platine,

$$Pt(C^2Az)^2,$$

ils ont formé, en outre, une série nouvelle qui se rattache évidemment à celle du protocyanure, et dans laquelle l'ammoniaque se combine d'une manière intime.

Cyanure platinopotassique :

$$PtC^2Az + KC^2Az + 2HO.$$

Ce sel ne paraît pas distinct de celui de M. Gmelin, et renferme seulement 1 équivalent d'eau de moins. MM. Knop et Schnedermann le préparent en versant du cyanure de potassium sur du protochlorure de platine, jusqu'à ce que le tout se soit dissous en un liquide jaunâtre. Celui-ci est filtré et évaporé jusqu'à cristallisation.

Après avoir recueilli les cristaux, on évapore les eaux mères et on y ajoute de l'acide sulfurique concentré, avec lequel on les fait bouillir, jusqu'à ce que l'acide se concentre de nouveau. De cette manière, la presque totalité du sel se décompose, et le cyanure platineux se dépose. On ajoute de l'eau, on jette le produit sur un filtre où il doit être lavé. Le cyanure platineux a l'aspect d'une masse jaune, visqueuse, qu'on met dans l'eau bouillante et à laquelle on ajoute ensuite du cyanure de potassium pour opérer une dissolution complète.

Par une ébullition suffisamment prolongée on chasse l'ammoniaque qui se forme, et le cyanure platinopotassique se dépose par le refroidissement.

Le chlore et le brome le font passer à l'état de sesquicyanure.

Cyanure platinique et chlorure de potassium :

$$Pt(C^2Az)^2 + KCl + 2HO.$$

On obtient cette nouvelle combinaison en dissolvant le sesquicyanure platinopotassique dans l'eau régale affaiblie et chauffée jusqu'à l'ébullition, puis en faisant cristalliser au bain-marie. La liqueur contient du chlorure de potassium qui se sépare également ; quant au nouveau sel, il se forme en gros cristaux, de sorte qu'on peut le retirer facilement. En réitérant une fois ou deux la dissolution, les cristaux deviennent incolores.

Ces cristaux sont très-beaux, et l'hiver on les obtient facilement de la grosseur d'un pouce cube. Ils contiennent de l'eau de cristalli-

sation qu'ils perdent très-facilement. Ils sont très-solubles dans l'eau et l'alcool chauds.

Par la chaleur, ce sel dégage du cyanogène; par une calcination modérée, il laisse un mélange de cyanure platineux, de chlorure de potassium et de platine métallique.

Dans cette combinaison, le bicyanure de platine peut être successivement ramené à l'état de sesquicyanure, puis de protocyanure, à l'aide du zinc. Cette réaction est plus franche encore quand on fait passer de l'acide sulfureux dans le cyanide. L'ammoniaque exerce la même réduction.

Les sels de protocyanure et de sesquicyanure de platine sont très-fixes; mais il n'en est pas de même des combinaisons du bicyanure.

On peut faire des combinaisons ammoniacales qui correspondent aux précédentes et dans lesquelles l'hydrocyanate d'ammoniaque ou le sel ammoniac remplacent le cyanure ou le chlorure de potassium.

Cyanure platinoammoniacal :

$$PtC^2Az + C^2Az, H^3Az + Aq.$$

Ce sel s'obtient très-bien en dissolvant le protocyanure de platine dans l'acide prussique saturé d'ammoniaque au moment de l'employer. Il est en tout semblable au sel potassique correspondant. Les auteurs l'ayant préparé avec un cyanure de platine qui retenait du cyanure de potassium, ne sont pas arrivés dans l'analyse à des nombres complétement satisfaisants. Il est hydraté, mais l'eau n'a pas été rigoureusement déterminée.

Le protocyanure de platine ammoniacal donne aussi, lorsqu'on le traite par le chlore, des aiguilles cuivrées qui correspondent au sesquicyanure platinopotassique.

L'eau régale affaiblie convertit ce même sel à chaud en un sel isomorphe avec la combinaison de bicyanure de platine et de chlorure de potassium. L'ammoniaque opère aussi la réduction du bicyanure.

Cyanures platinométalliques combinés à l'ammoniaque.

Cette série comprend des cyanures doubles dans la constitution desquels entre 1 équivalent de protocyanure de platine uni à 1 équivalent de cyanure métallique et à 1 équivalent d'ammoniaque : la combinaison peut en outre être hydratée.

Le cyanure métallique appartient toujours à un métal dont l'oxyde hydraté est soluble dans l'ammoniaque ou le carbonate d'ammoniaque, par exemple le zinc, le cuivre, le nickel, le cobalt, l'argent. Comme ces métaux sont précisément ceux qui forment des sels ammoniométalliques, il est évident que le protocyanure de platine se combine à un cyanure ammoniozincique, ammoniocuprique exactement comme avec le cyanure de potassium. Cette série fait donc réellement suite à l'acide platinocyanhydrique de Doebereiner, et au sel de Gmelin.

Ces différents sels se forment plus ou moins lentement, et renferment des quantités d'eau qui varient avec leur mode de production. Il se fait ordinairement des cristaux aciformes lorsque les solutions sont affaiblies, et les cristaux ne se séparent qu'au bout de huit à douze heures. Lorsque les liqueurs sont concentrées, les cristaux sont pulvérulents.

Cyanure platineux et ammonioargentique :

$$PtC^2Az + AgC^2Az, AzH^3.$$

On dissout du carbonate d'argent dans l'ammoniaque et on y ajoute une solution de protocyanure ou de sesquicyanure platinopotassique. Le sel obtenu par le sesquicyanure était sous forme d'écailles brillantes. Par le mélange d'une solution de nitrate ammonioargentique avec le platinocyanure de potassium, on obtient, au bout de plusieurs heures, de grands cristaux aciformes. Dans tous les cas, le sel est incolore ou d'une faible couleur de chair, insoluble dans l'eau, lentement soluble, lorsqu'on le fait chauffer avec beaucoup d'eau fortement ammoniacale. Bouilli avec les acides concentrés, il n'est pas sensiblement attaqué et reste indissous. Par la chaleur, il dégage une odeur d'ammoniaque et de cyanogène, jaunit par une température croissante et laisse un résidu d'argent et de platine métallique.

Traité par un courant de chlore, le cyanure double change de couleur sans changer de forme et arrive à une teinte noire en passant par le vert et le bleu.

Cyanure platineux et ammoniocuprique :

$$PtC^2Az + CuC^2Az, AzH^3, HO.$$

Il se forme, comme le précédent, à l'aide d'une solution de sesquicyanure platinopotassique et de nitrate ammoniocuprique.

Au bout de quelques heures de mélange le sel se sépare sous forme d'aiguilles d'un bleu foncé : il renferme 1 équivalent d'eau ; à 140°, il perd de l'ammoniaque et devient vert.

Cyanure platineux et ammoniozincique :

$$PtC^2Az + ZnC^2Az, AzH^3, HO.$$

On emploie le chlorure ammoniozincique et le sesquicyanure platinopotassique. Les cristaux qui se forment sont volumineux, incolores ou d'une teinte d'un vert jaunâtre. Le sel perd un peu de son poids au-dessus de l'acide sulfurique. Chauffé dans un creuset de platine, il brûle bien avant la chaleur rouge.

Cyanure platineux et ammonionicolique :

$$PtC^2Az + NiC^2Az, AzH^3, HO$$

ou bien anhydre :

$$PtC^2Az + NiC^2Az, AzH^3.$$

On fait dissoudre de l'oxyde de nickel hydraté dans de l'ammoniaque caustique, puis on y ajoute le sel découvert par M. Gmelin, le cyanure platinopotassique, on obtient ainsi de belles aiguilles violettes, qui sont hydratées.

En prenant les eaux mères de la précipitation précédente et en y ajoutant un excès d'oxyde ammonionicolique, on précipite une poudre cristalline d'un violet clair qui est anhydre.

Cyanure platineux et ammoniocobaltique :

$$PtC^2Az + CoC^2Az, AzH^3.$$

Le chlorure de cobalt est dissous dans un mélange de carbonate d'ammoniaque et d'ammoniaque caustique, puis précipité par le cyanure platinopotassique. Il se fait une poudre cristalline couleur de chair. Ce sel comme celui de nickel est assez fixe, et lorsqu'on le chauffe, à peine perd-il un peu d'ammoniaque à 120° ; à 160° la perte est encore très-faible.

241.—Nouvelles combinaisons du cyanure de mercure ; par M. Poggiale (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 762).

Le cyanure de mercure se combine très-facilement avec un grand

nombre de sels de toute composition, et notamment avec les chlorures. M. Poggiale a entrepris l'examen de ces composés. Comme il ne paraît y avoir rencontré aucune réaction particulière, nous nous contenterons de relever les formules qu'il consigne.

Cyanure de mercure et hydrochlorate d'ammoniaque :

$$2(HgC^2Az) + AzH^3, HCl.$$

Autre combinaison :

$$HgC^2Az + 2(AzH^3)\ HCl.$$

Cyanure de mercure et chlorure de sodium :

$$HgC^2Az + NaCl.$$

Cyanure de mercure et chlorure de barium :

$$HgC^2Az, BaCl + 4HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de calcium :

$$2(HgC^2Az) + CaCl + 6HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de magnésium :

$$2(HgC^2Az) + MgCl + 2HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de manganèse :

$$HgC^2Az + MnCl + 3HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de zinc :

$$2(HgC^2Az), ZnCl + 6HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de nickel :

$$HgC^2Az, NiCl + 6HO.$$

Cyanure de mercure et chlorure de cobalt :

$$HgC^2Az, 2CoCl + 4HO.$$

Cyanure de mercure et bichlorure de mercure :

$$HgC^2Az, HgCl.$$

Cyanure de mercure et iodure de calcium :

$$2(HgC^2Az), CaI + 6HO.$$

Cyanure de mercure et formiate d'ammoniaque :

$$HgC^2Az, C^4H^2O^3, AzH^3.$$

Cyanure de mercure et chromate de potasse :

$$2(HgC^2Az), CrO^3, KO.$$

242. — Décomposition des sulfocyanures de plomb et de cuivre ; par M. Jamieson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 264).

Les sulfocyanures de plomb et de cuivre ne résistent point à l'action de l'hydrogène sulfuré, comme le pensait M. Voelckel. En suspendant ces deux sels dans l'eau, on peut en séparer par un courant d'hydrogène sulfuré des sulfures de plomb et de cuivre, dont M. Jamieson a constaté la composition par une analyse.

243. — Action de l'acide nitreux sur le sulfocyanure de potassium ; par M. Kipp (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 32).

L'acide nitrique colore en rouge la solution aqueuse de sulfocyanure de potassium ; mais cette réaction est due à la présence de l'acide nitreux. La sensibilité du sulfocyanure est telle qu'il l'emporte sur l'hydrogène sulfuré et décèle jusqu'aux moindres traces d'acide nitreux. M. Kipp, qui signale ce réactif, assure que l'ébullition ne suffit pas pour débarrasser l'acide nitrique de tout produit nitreux ; mais il y est toujours parvenu par la distillation en présence du bichromate de potasse ou du peroxyde de plomb.

244. — Recherches sur les combinaisons melloniques ; par MM. A. Laurent et C. Gerhardt (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 453, et *Annales de Chimie et de Physique*, t. XIX, p. 85).

Cet article, sous une forme scientifique, ne renferme en réalité qu'une polémique dirigée contre M. Liebig. Les auteurs rassemblent minutieusement tous les faits qui ont porté, il faut en convenir, une atteinte réelle à l'exactitude du travail de M. Liebig sur le mellon ; mais, quant à l'éclaircissement des parties obscures de l'histoire de ces combinaisons remarquables, on le cherche en vain dans la discussion de MM. Laurent et Gerhardt. Il est bien à souhaiter qu'un amour sincère des faits et un peu d'étude réfléchie viennent remplacer toute cette ardeur de diatribe.

Dans un travail considérable (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 250), M. Voelckel a fait voir que, la distillation du sulfocyanhydrate d'ammoniaque et de l'acide persulfocyanhydrique, produit, comme dernier terme de décomposition, le *poliène* $C^{12}Az^8$, $4AzH^3$, qui se transforme, par une chaleur plus forte, en *glaucène* $C^{12}Az^8$, AzH^3. Le glaucène n'est autre que le mellon et se prête aussi bien que lui à toutes les transformations remarquables découvertes par M. Liebig. Le glaucène contient en effet tous les éléments du mellon $C^{12}Az^8$; il engendre les mêmes produits, mais il contient en outre 1 équivalent d'ammoniaque. Le poliène est isomère de la mélamine; quant au mélam, il résulte encore des expériences de M. Voelckel, qu'il faut le considérer comme un mélange de glaucène et de poliène. Ce sont là des résultats fort importants que MM. Laurent et Gerhardt paraissent apprécier aujourd'hui, car ils en composent la meilleure partie de leur article. Voici, maintenant, les indications qu'on y trouve :

Cyanamide chlorée. — Cette substance, que l'on obtient en faisant digérer le chlorure de cyanogène solide dans l'eau ammoniacale, a donné des nombres différents de ceux que lui assigne M. Liebig; elle paraît devoir être représentée par $C^6H^4ClAz^5$; elle dériverait ainsi de la réaction de 2 équivalents de gaz ammoniac sur le chlorure de cyanogène.

$$C^6Az^3Cl^3 + 2AzH^3 = C^6Az^3Cl,\ Az^2H^4 + 2HCl.$$

Distillation de l'urée. — Les auteurs assurent que le corps signalé par MM. Liebig et Woehler, dans la distillation de l'urée, n'est autre que l'*ammélide*, et que celle-ci, composée autrement que ne l'indique M. Liebig, contiendrait : $C^6H^4AzO^4$.

En effet, les nombres analytiques trouvés par MM. Liebig et Woehler, pour la substance que fournit la distillation de l'urée, se confondent avec les nombres de la formule que nous venons d'indiquer. A l'appui de l'identité qu'ils annoncent, MM. Laurent et Gerhardt ont analysé l'ammélidate d'argent, et donnent en outre quelques détails sur la conversion de l'urée en ammélide.

On chauffe l'urée dans une capsule au-dessus de son point de fusion; elle se met alors à bouillir en répandant des vapeurs d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque, elle devient pâteuse et finit par se dessécher en une masse entièrement blanche. Il faut s'ar-

rêter à ce point ; chauffé davantage, le produit jaunirait et donnerait du mellon.

L'urée donne environ la moitié de son poids d'ammélide.

Quant à l'*ammélidate d'argent*, on le prépare en dissolvant l'ammélide dans l'ammoniaque bouillante qu'il faut éviter de prendre en excès, et on précipite par le nitrate d'argent. Le sel desséché à 160 degrés, renferme 46 pour 100 d'argent.

Sulfocyanogène. — On sait, d'après les recherches de MM. Parnell et Voelckel, que le sulfocyanogène ne peut pas se représenter par C^2AzS^2 : il consiste en produits complexes dans lesquels se retrouvent l'hydrogène et l'oxygène. MM. Laurent et Gerhardt sont convaincus qu'ils ont saisi la véritable composition du sulfocyanogène : ils ont fait réagir du chlore sur une dissolution de sulfocyanure de potassium ; ayant reconnu, au microscope, que le produit se composait d'une poudre jaune amorphe, mélangée d'aiguilles blanches et de paillettes, ils ont arrêté l'action du chlore au moment où le microscope leur a permis de constater la composition la plus homogène. Ils assignent à ce produit, pour composition théorique :

Carbone	20,50
Hydrogène	0,57
Azote	54,70
Soufre	23,23

ce qui s'accorderait avec la formule :

$$C^6HAz^3S^6;$$

3 équivalents du sulfocyanogène, de M. Liebig, retiendraient ainsi 1 équivalent d'hydrogène.

Action de la chaleur sur le mellon. — Le travail de M. Voelckel avait appris que le mellon ne pouvait se décomposer, comme l'indique M. Liebig, en azote et en cyanogène. Voici les indications très-vagues de MM. Laurent et Gerhardt sur les gaz que produisit la distillation d'un mellon provenant de la cyanamide chlorée :

	1re éprouvette.	2e éprouvette.
Gaz absorbable par HCl	9 volumes	10 volumes.
— par la potasse	51	30
Résidu	40	60

Action de la potasse sur le mellon. — Après avoir déclaré, dans leur première communication, que la matière qui se dissout à froid, quand on traite le mellon par la potasse, est de l'ammélide, les auteurs reconnaissent que l'action de la potasse est très-variable, et qu'il se forme quatre ou cinq produits différents.

Nous passons sous silence quelques faits qui sont relatifs à l'acide mellonhydrique, et où l'on ne trouve encore qu'incertitude et contradiction.

L'action du potassium métallique sur le mellon a donné un dégagement d'ammoniaque, et le sel, résultant de cette réaction, a paru identique avec celui que M. Gmelin avait obtenu accidentellement dans la préparation du sulfocyanure de potassium, en chauffant la masse au delà du point où elle cessait de bleuir par les sels de fer.

Le mellon, dissous dans l'acide sulfurique et précipité par l'eau, n'est pas intact comme le pensait M. Liebig : « Nous pouvons affirmer, disent MM. Laurent et Gerhardt, que le corps qui se précipite dans ces circonstances, est tout à fait différent du mellon, et que la liqueur renferme du sulfate d'ammoniaque. »

A coup sûr, ce ne sont point de pareilles indications qui fixeront l'histoire du mellon et de ses composés. Comment M. Liebig ne vient-il pas compléter, par une étude définitive, toute cette belle création des produits melloniques? Espérons qu'il répondra sur tous les points en litige, comme il vient de le faire, de concert avec M. Woehler, au sujet de l'éther cyanique qui n'était que de l'uréthane, suivant les déclarations les plus formelles de MM. Laurent et Gerhardt. On verra plus loin que l'uréthane est étrangère à cette réaction, et que les deux chimistes allemands ont su faire sortir de l'éther cyanique qu'ils avaient découvert, toute une série de produits très-inattendus.

245. — Sur le sulfocyanogène et sur un nouvel acide de la série mellonique; par M. A. Jamieson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 339).

Quand on fait bouillir avec de l'eau le produit complexe qu'on désigne sous le nom de sulfocyanogène, on remarque une odeur d'hydrogène sulfuré et on trouve dans l'eau de l'acide sulfocyanhydrique, plus une petite quantité d'un corps jaune sulfuré qui reste dans la liqueur, tandis que la plus grande partie du sulfocyanogène

est indissoute. En suivant cette opération aussi longtemps que l'eau opère une dissolution, il reste en définitive une poudre d'un jaune pur dont l'analyse donna les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
C^4 =	19,04	19,10	19,24
Az^2 =	22,22	22,28	22,44
S^4 =	50,80	50,88	50,88
H^2 =	1,58	1,56	1,60
O =	6,36		

M. Jamieson pense que ce corps peut être considéré comme la réunion de

1 équivalent	de sulfocyanogène	C^2AzS^2
1 —	d'acide hydrosulfocyanique	C^2AzS^2H
1 —	d'eau	HO
		$C^4Az^2S^4H^2O$

Le produit analysé par MM. Laurent et Gerhardt ne diffère de celui-ci que par l'absence de l'eau, et par une proportion d'hydrogène un peu moindre.

$$C^6Az^3HS^6.$$

Le corps qu'on appelle communément sulfocyanogène se dissout avec facilité, ainsi que l'a déjà fait observer M. Liebig, dans l'hydrosulfate de sulfure de potassium, en dégageant de l'hydrogène sulfuré. La solution filtrée et mélangée d'acide acétique, donne un précipité jaune blanc qui est un acide nouveau contenant du soufre et de l'azote.

Pour obtenir l'acide pur, on lave ce précipité dans l'eau et le dissout à froid dans l'ammoniaque caustique. Le soufre se sépare presque complétement et l'acide seul est dissous. La solution filtrée est laissée en repos jusqu'à ce que tout l'hydrosulfate soit détruit ; on y jette alors du noir animal et l'on fait bouillir jusqu'à ce que l'addition d'un acide provoque un précipité blanc de neige qui est l'acide nouveau à l'état de pureté.

Cet acide est à peine soluble dans l'eau froide et même peu dans l'eau chaude. Ce qui s'est dissous cristallise en petites aiguilles blanches. Il est également presque insoluble dans l'alcool et l'éther. Il est sans saveur ; chauffé, il fournit de l'hydrogène sulfuré et du

mellon (glaucène). Cette décomposition commence déjà à 150 degrés; chauffé avec de l'acide hydrochlorique, sulfurique ou nitrique, il abandonne de l'hydrogène sulfuré et laisse de l'acide cyanurique.

Quand on fait passer du chlore dans la solution du sel de potasse de cet acide, il se produit un précipité blanc que l'auteur est porté à considérer comme un sulfure de mellon ; mais il ne l'a pas analysé.

L'acide purifié donna à l'analyse :

	Calculé.	Trouvé.	
C^6	= 22,50	22,60	22,51
H^4	= 2,50	2,69	2,68
Az^4	= 35,00	35,15	35,02
S^4	= 40,00	39,99	39,88

Dans cette formule, il y a 1 équivalent d'hydrogène qui peut être remplacé par 1 équivalent de métal. On peut considérer l'acide comme une combinaison de mellon (C^6Az^4) et d'hydrogène sulfuré. L'auteur le nomme acide *hydrosulfomellonique*

$$C^6Az^4, 4HS.$$

Les sels de l'acide hydrosulfomellonique, analysés par M. Jamieson, contiennent tous 1 équivalent de métal pour 1 équivalent du groupement précédemment indiqué. Les sels alcalins sont solubles dans l'eau et cristallisent en formes bien précises; ils sont aussi solubles dans l'alcool.

Sulfomellonure de potassium. — On dissout à chaud l'acide dans une lessive de potasse assez concentrée. La solution, complétement saturée, donne après avoir été filtrée des prismes incolores de l'éclat du verre, et appartenant au système rhombique. Ils sont hydratés. L'élimination complète de l'eau ne s'effectue qu'au-dessus de 100 degrés. Le sel anhydre, fortement chauffé, se convertit en sulfure d'ammonium, en acide prussique et laisse un résidu soluble dans l'eau. L'acide hydrochlorique provoque dans cette solution aqueuse un précipité gélatineux que l'auteur n'a pas analysé.

Le sulfomellonure de potassium a pour formule :

$$C^6Az^4S^4H^3K + 3HO.$$

Sulfomellonure de sodium. — La préparation se fait comme la

précédente. Le sel cristallise en larges tablettes transparentes, et d'un éclat graisseux. Si l'on refroidit lentement, on l'obtient en feuilles nacrées ressemblant à la cholestérine. L'analyse conduit à la formule :

$$C^6Az^4S^4H^3Na + 3HO.$$

Sulfomellonure de barium. — On fait bouillir dans l'acide du carbonate de baryte pulvérisé, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique ; puis on filtre et évapore. Ce sel est en aiguilles incolores de l'éclat du diamant. Il contient 2 équivalents d'eau de plus que les précédents.

$$C^6Az^4S^4H^3Ba + 5HO.$$

Sulfomellonure de strontiane. — On l'obtient comme celui de barium. Il a la forme de tablettes transparentes de l'éclat de la cire, appartenant au système tétragonal. Ce sel a 4 équivalents d'eau.

$$C^6Az^4S^4H^3Sr + 4HO.$$

Sulfomellonure de calcium. — Préparé comme celui de barium, il offre des cristaux incolores de la forme de l'axinite et de l'éclat du verre.

$$C^6Az^4S^4H^3Ca + 2HO.$$

Il perd son eau à 120 degrés.

Sulfomellonure de magnésium. — Même méthode de préparation que pour les sels de barium et de calcium. Fines aiguilles de l'éclat du verre.

$$C^6Az^4S^4H^3Mg + 6HO.$$

Il perd toute son eau à 120 degrés.

Sulfomellonure d'argent. — On verse du nitrate d'argent dans une solution ammoniacale de l'acide, et l'on obtient un précipité volumineux, en flocons blancs parfaitement insolubles dans l'eau. Ce précipité ne noircit pas à la lumière, et supporte une température de 100 degrés sans se décomposer. Les chiffres de l'analyse confirment de nouveau la formule :

$$C^6Az^4S^4H^3Ag.$$

Tableau résumé des formules.

Sulfomellonure d'argent.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Ag$
Sulfomellonure de calcium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Ca + 2HO$
Sulfomellonure de potassium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + K + 3HO$
Sulfomellonure de sodium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Na + 3HO$
Sulfomellonure de strontium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Sr + 4HO$
Sulfomellonure de barium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Ba + 5HO$
Sulfomellonure de magnésium.....	$C^6Az^4S^4H^3 + Mg + 6HO$

246. — Étude des produits de décomposition de l'acide alloxanique et de l'alloxantine ; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 1).

Ce travail fait suite à celui dont nous avons rendu compte dans l'*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 401. M. Schlieper avait annoncé qu'en faisant bouillir une solution aqueuse d'acide alloxanique, elle se décompose avec un abondant dégagement d'acide carbonique, en donnant naissance à deux nouveaux produits. L'un, sous forme de poudre blanche brillante, cristalline, insoluble dans l'eau, est un nouvel acide, l'*acide leucoturique ;* l'autre, indifférent et neutre, soluble dans l'eau, a reçu le nom de *difluan.*

Voici les détails fournis par M. Schlieper sur ces produits intéressants :

Acide leucoturique. — On n'en obtient tout au plus que 20 à 30 pour 100 du poids de l'acide alloxanique. L'évaporation rapide d'une solution très-concentrée de cet acide paraît être la circonstance la plus favorable à sa production. Il est blanc, grenu, cristallin, insoluble dans l'eau froide, assez soluble à la longue dans l'eau bouillante, d'où il se dépose de nouveau à l'état cristallin. Les acides, même l'acide nitrique d'une densité de 1,4, ne l'altèrent pas. Il se dissout à froid avec facilité dans les alcalis, et en est précipité par un acide sans altération. Mais en chauffant, il y a décomposition, dégagement d'ammoniaque et production d'acide oxalique.

La composition de l'acide leucoturique explique facilement cette réaction. Sa formule est :

$$C^6Az^2H^3O^6 = C^6Az^2H^2O^5 + HO.$$

Sous l'influence des alcalis et de l'eau, l'acide leucoturique se transforme en 2 équivalents d'ammoniaque et 3 équivalents d'acide oxalique.

$$C^6Az^2H^3O^6 + 3HO = 2AzH^3 + 3C^2O^3.$$

Leucoturate d'ammoniaque :

$$C^6Az^2H^2O^5, AzH^3HO.$$

Ce sel se prépare directement et peut être chauffé en solution sans décomposition ; il cristallise en aiguilles fines et volumineuses.

Avec le nitrate d'argent, il produit un précipité blanc qui se colore rapidement en brun, avec réduction de l'oxyde d'argent et production d'acide oxalique.

Le sel ammoniacal, mélangé avec de l'acide hydrochlorique, fournit, au bout d'un certain temps, de l'acide leucoturique en gros grains transparents.

Le *difluan* paraît devoir se représenter par la formule :

$$C^6Az^2H^4O^5.$$

M. Schlieper a vainement essayé d'engager ce corps dans une combinaison constante avec les oxydes de plomb ou d'argent ; il se décompose probablement dans ces circonstances.

Pour l'obtenir pur, on évapore le liquide dont l'acide leucoturique s'est déposé, en consistance sirupeuse, et on y ajoute un grand excès d'alcool absolu. Le difluan est précipité en gros flocons blancs qu'on filtre à l'abri du contact de l'air, qu'on lave avec un mélange d'alcool absolu et d'éther, et qu'on expose ensuite rapidement dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Après vingt-quatre heures, le difluan se présente à l'état d'une poudre blanche, légère, volumineuse, qui attire l'humidité de l'air avec une avidité extrême, et se liquéfie en une matière gommeuse et gluante. Il est incristallisable, présente une réaction faiblement acide, qu'une trace d'alcali suffit pour faire disparaître, possède une saveur amère et salée, et précipite en blanc les sels de plomb et d'argent. Chauffé avec l'acide nitrique, il se décompose avec effervescence ; le produit de la réaction contient de l'alloxane. Les alcalis caustiques le décomposent même à froid ; il se dégage de l'ammoniaque, et se produit de l'acide oxalique.

La formation de l'acide leucoturique et du difluan, aux dépens de l'acide alloxanique, s'explique facilement avec le dégagement de l'acide carbonique.

On trouve en effet :

1 équivalent	d'acide leucoturique.....	$C^6Az^2H^3O^6$
1 —	de difluan.....	$C^6Az^2H^4O^5$
4 —	d'acide carbonique.....	$C^4 \quad O^8$
1 —	d'eau.....	HO
4 équivalents	d'acide alloxanique hydraté.....	$C^{16}Az^4H^8O^{20}$

En évaporant à moitié la liqueur alcoolique qui a fourni le difluan, il se déposa une petite quantité d'un nouveau corps cristallisé en croûtes blanches qui se réprésenterait par : $C^6Az^2H^5O^4$. Cette formule, établie d'après une seule analyse, n'offre d'ailleurs aucune certitude.

Dans une préparation d'alloxane avec l'acide urique et de l'acide nitrique du commerce d'une densité de 1,25, M. Schlieper obtint, par l'évaporation lente à 40°, des eaux mères de l'alloxane brut, une bouillie jaune cristalline qui peut être séparée par les lavages de la liqueur brune et acide.

Ces cristaux, que M. Schlieper a vainement essayé de reproduire une seconde fois, contiennent un sel acide ammoniacal duquel on peut extraire l'*acide hydurilique*. Ce sel fut purifié en le dissolvant dans l'eau bouillante et en le décolorant par le charbon animal. Il se dépose, par le refroidissement, en aiguilles très-fines, blanches et très-volumineuses, qui ne sont point décomposées par les acides, pas même par l'acide hydrochlorique concentré et bouillant. On les décompose par l'ébullition avec la potasse caustique. Le sel potassique chaud, traité par l'acide hydrochlorique, laisse déposer l'acide hydurilique pur sous forme d'une poudre blanche, légère, formée d'une multitude d'aiguilles très-fines. Cet acide est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool; il décompose à chaud les carbonates, et se dissout sans noircir dans l'acide sulfurique concentré; l'eau n'en précipite plus qu'une petite portion. L'acide hydurilique est bibasique, forme avec les alcalis des sels acides et des sels neutres. Les sels de baryte, de plomb et d'argent sont blancs et insolubles.

L'acide hydurilique desséché à 100 degrés a pour formule :

$$C^{12}Az^3H^5O^{11} = C^{12}Az^3H^3O^9, 2HO.$$

En se combinant avec les bases, 2 équivalents d'eau de l'acide cristallisé sont remplacés par 2 équivalents de base.

M. Schlieper a analysé les sels suivants, solubles dans l'eau et cristallisables :

Hydurilate d'argent..... $C^{12}Az^3H^3O^9$, 2AgO
Hydurilate de soude..... $C^{12}Az^3H^3O^9$, 2NaO + 5HO
Hydurilate d'ammoniaque... $C^{12}Az^3H^3O^9$, 2(AzH^3HO) + HO.

En faisant agir l'acide nitrique sur l'acide hydurilique, on obtient encore un nouveau produit que M. Schlieper désigne sous le nom d'*acide nitrohydurilique.*

Pour obtenir cet acide, on délaye de l'acide hydurilique dans de l'eau, et on y ajoute $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ volume d'acide nitrique; en chauffant doucement, il y a réaction; de l'acide carbonique et des vapeurs nitreuses se dégagent; l'acide hydurilique ne change pas d'aspect, et lorsque la réaction est terminée, le nouveau corps reste en suspension, à l'état de poudre blanche, dans la liqueur. Elle contient plusieurs autres produits, et entre autres de l'alloxane.

L'acide nitrohydurilique est insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'ammoniaque, peu soluble dans l'eau bouillante; l'acide sulfurique le dissout, et l'eau l'en précipite sans altération; il se combine aux alcalis et en est précipité par les acides. L'acide nitrique concentré le dissout également, et on peut le précipiter de cette solution par l'addition d'eau.

Par l'application de la chaleur, l'acide nitrohydurilique déflagre comme de la poudre; desséché à 100 degrés, il se représente par la formule :

$$C^8Az^3H^2O^{14}.$$

On peut le concevoir formé par la réunion de 2 équivalents d'acide hydurilique avec 3 équivalents d'acide nitrique, et 9 équivalents d'oxygène.

Pendant la préparation de l'alloxane, il se formerait encore un acide nouveau que M. Schlieper n'a pu étudier convenablement. Les nombres fournis par une seule analyse se rapprochent de la formule :

$$C^{10}Az^2H^5O^9.$$

Produits de décomposition de l'alloxantine. — Une solution aqueuse d'alloxantine, mélangée avec un excès d'acide hydrochlorique et concentrée rapidement, éprouve une décomposition par-

tielle. L'alloxantine, qui cristallise par le refroidissement, se trouve souillée d'un corps blanc, pulvérulent, qu'on en sépare en traitant par l'acide nitrique ; le nouveau corps, qui est l'*acide alliturique*, reste insoluble.

Pour obtenir cet acide à l'état de pureté, on le fait cristalliser dans l'eau. Il se dissout dans 15 à 20 parties d'eau bouillante, et s'en dépose sous forme de poudre cristalline, volumineuse, légèrement jaunâtre. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité sans altération par l'eau.

L'acide nitrique bouillant ne l'altère pas. Sa formule est :

$$C^6Az^2H^2O^3, HO.$$

Il forme avec l'ammoniaque un sel qui peut cristalliser en aiguilles brillantes et presque incolores.

L'acide alliturique se dissout dans la potasse caustique avec dégagement d'ammoniaque ; l'acide hydrochlorique précipite une poudre blanche jaunâtre que M. Schlieper représente par :

$$C^{18}Az^5H^3O^{18} + KO.$$

Après la séparation de l'acide alliturique, la liqueur qui ne devait contenir que de l'acide nitrique, de l'alloxane et de l'acide parabanique, fut traitée par l'hydrogène sulfuré. On sépara par filtration l'alloxantine ainsi formée, puis la solution additionnée d'un peu d'acide nitrique, fut évaporée afin d'en extraire l'acide parabanique. La liqueur se troubla bientôt, et lorsqu'elle fut concentrée à $\frac{1}{3}$ de son volume, on sépara par le filtre un précipité blanc jaunâtre qui constitue la combinaison ammoniacale d'un acide particulier que M. Schlieper désigne sous le nom d'*acide diliturique*.

La liqueur ne contient presque que de l'acide parabanique, dont une nouvelle analyse confirme la composition établie par MM. Liebig et Woehler.

$$C^6Az^2H^2O^6.$$

Le diliturate d'ammoniaque cristallise en belles paillettes jaunes brillantes ; il est presque insoluble dans l'eau froide, insoluble dans l'ammoniaque, insoluble et indécomposable dans l'acide nitrique concentré. Ce sel présente ce phénomène remarquable qu'aucun acide ne peut lui enlever l'ammoniaque et mettre l'acide diliturique

en liberté. Il se dissout facilement dans l'acide sulfurique concentré, et en est précipité par l'ammoniaque. Sa formule est :

$$C^8Az^4H^6O^{10}.$$

En admettant l'acide diliturique comme bibasique, le diliturate d'ammoniaque serait un sel acide :

$$C^8Az^4H^6O^{10} = C^8Az^3HO^8 + (AzH^3, HO) + HO.$$

Le diliturate neutre de potasse obtenu en faisant bouillir le sel ammoniacal précédent avec une lessive de potasse caustique, se représente par :

$$C^8Az^3HO^8, 2KO + 3HO.$$

Chauffé, il détonne et se transforme, sans dépôt de charbon, en cyanate de potasse qui reste pour résidu, en acide carbonique et en acide cyanique qui se dégagent.

En ajoutant un acide quelconque à la solution de ce sel, on obtient le diliturate acide de potasse $C^8Az^3HO^8, KO + 2HO$, à l'état d'une poudre jaunâtre cristalline, et aussi indécomposable, par un excès d'acide, que le sel ammoniacal.

Le sel d'argent $C^8Az^3HO^8, 2AgO$, s'obtient en précipitant le nitrate d'argent par le diliturate neutre de potasse. Chauffé, il fait explosion avec une certaine violence.

L'analyse de ces différents sels semble prouver que l'acide diliturique a bien pour formule :

$$C^6Az^3HO^8 + 2HO.$$

247. — Note sur la préparation de l'alloxane; par M. W. Gregory (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 550).

Nous avons indiqué (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 401.) la méthode indiquée par M. Schlieper pour préparer l'alloxane. M. Gregory recommande le procédé suivant comme le plus expéditif et le plus avantageux.

Dans 2 onces $\frac{1}{2}$ d'acide nitrique, d'une densité de 1,412, on introduit, par petites quantités à la fois, environ 1200 grains d'acide urique desséché à 100 degrés. Il faut opérer dans un vase large à fond plat, et agiter avec soin pour éviter l'agglomération de l'acide urique, qui se dissout au bout de quelque temps

en produisant une légère effervescence. La liqueur s'échauffe, et si l'on ne veille pas à maintenir une température peu élevée, la réaction devient violente, tumultueuse, et on n'obtient plus d'alloxane. Vers la fin de l'opération, la liqueur devient visqueuse et laisse déposer, quoique chaude, des cristaux d'alloxane; par le refroidissement, elle se prend en masse demi-solide. Après un repos de vingt-quatre heures dans un endroit frais, l'alloxane est recueillie sur un filtre garni d'amiante. L'eau mère séparée, on lave avec de l'eau glacée jusqu'à ce que cette eau n'ait plus de saveur acide. On dissout alors l'alloxane dans de l'eau tiède (à 50 ou 60 degrés); la solution saturée et filtrée abandonne, par le refroidissement, une abondante cristallisation d'alloxane hydratée.

Les eaux mères, évaporées à une chaleur qui ne doit pas dépasser 50 degrés, fonrnissent une nouvelle quantité de cristaux. Les dernières eaux mères, réunies à la liqueur acide séparée tout d'abord, sont étendues de deux ou trois volumes d'eau, puis décomposées par l'hydrogène sulfuré jusqu'à transformation complète de l'alloxane en alloxantine, que l'on purifie par dissolution dans l'eau bouillante et cristallisation.

On sait que l'alloxantine se transforme facilement en alloxane au moyen de l'acide nitrique; trois parties d'alloxantine sèche fournissent environ quatre parties d'alloxane. Il se produit néanmoins, pendant cette réaction, une petite quantité d'acide parabanique.

En opérant de cette manière, M. Gregory a obtenu 106 et 107 d'alloxane hydratée pour 100 d'acide urique employé.

218. — Préparation du nitrate d'urée; par M. Haenle (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 1).

La préparation de l'urée artificielle, par le ferrocyanure de potassium, donne une quantité de produit moindre que celle qui est indiquée par la théorie. M. Haenle, qui a repris minutieusement toutes les circonstances de la préparation, attribue cette perte à un dégagement d'ammoniaque qui se fait au moment où l'on mélange le sel ammoniacal au cyanate de potasse, et où l'on évapore le mélange.

Il s'est arrêté aux proportions suivantes :

On prend 16 onces de ferrocyanure jaune que l'on déshydrate de manière à réduire son poids de 2 onces, puis on mélange intimement avec 7 onces de peroxyde de manganèse bien choisi, réduit en poudre fine et passé au tamis. Après calcination et épui-

sement du produit par l'eau, on ajoute 10 onces $\frac{1}{2}$ de sulfate d'ammoniaque. On retire ainsi jusqu'à 6 onces d'urée pure : la théorie indique 9 onces. Tout le ferrocyanure de potassium étant détruit, la perte en urée s'expliquerait par la formation de l'ammoniaque.

249. — Observations sur la xanthine et la guanine; par MM. Einbrodt et Unger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 15 et 18). — **Sur la guanine et ses combinaisons;** par M. Unger (*ibid.*, t. LIX, p. 58). — **Sur l'acide guanique;** par le même (*ibid.*, t. LIX, p. 69).

La substance que M. Unger a retirée du guano n'est point identique avec la xanthine; et cette substance nouvelle doit prendre le nom de *guanine*. Sa formule toutefois est bien celle que M. Unger a donnée; celle de la xanthine, au contraire, doit être modifiée. Ainsi, on a pour formule :

Xanthine..... $C^{10}H^4Az^4O^2$
Guanine..... $C^{10}H^5Az^5O^2$.

M. Einbrodt fit remarquer le premier que la guanine, bien différente en cela de la xanthine analysée par MM. Woehler et Liebig, était soluble dans les acides hydrochlorique et oxalique. La composition est venue confirmer ces différences.

Voici maintenant quelques détails fournis par M. Unger sur les propriétés et les combinaisons de la guanine : ce travail fait suite aux premières recherches de M. Unger (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 399), il suffit de changer le nom de xanthine en celui de guanine.

Combinaison platinique de la guanine. — On ajoute à une solution hydrochlorique de guanine chaude et saturée, un excès d'une solution également chaude et concentrée de chlorure platinique, et on évapore jusqu'à réduction de moitié du volume. Si la solution de platine ne contient aucun oxyde d'azote, il n'y a pas de dégagement de gaz, et l'on obtient toujours, par le refroidissement, des cristaux orangés qui, lavés dans l'eau ou l'alcool et séchés sur l'acide sulfurique, fournissent par la combustion, 35 pour 100 de platine.

Dans l'eau, ces cristaux ne sont guère plus solubles que le chlorure double d'ammoniaque et de platine; leur poudre est jaune citron.

Il est bon d'entretenir pendant quelque temps l'ébullition du mélange afin de prévenir la cristallisation de l'hydrochlorate de guanine qu'on ne pourrait séparer mécaniquement de la combinaison platinique.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2}, HCl + 2PtCl^{2} + 4HO.$$

A 120 degrés, cette combinaison perd 6,51 pour 100 d'eau ; à la température ordinaire, elle ne s'altère pas. Cependant, par leur séjour sur l'acide sulfurique, les cristaux deviennent mats, et au commencement surtout, il se dégage avec l'eau un peu d'acide hydrochlorique.

L'alcool ne dissout point cette combinaison, mais dans une grande quantité d'eau bouillante, elle se dissout complétemeut, et cristallise de nouveau par le refroidissement. Le carbonate de soude effectue une solution facile, sans dégagement gazeux et une addition d'acide précipite de nouveau la combinaison platinique.

Nitrates de guanine. — Le plus ou moins d'acide que contiennent ces sels provient de ce que l'acide employé est plus ou moins concentré. Un mélange de parties égales d'eau et d'acide nitrique à 1,25 fournit les cristaux les moins acides. Ceux-ci ont l'aspect de cheveux extrêmement ténus, et se rassemblent en groupe. Leur solubilité s'augmente à chaud, et ils supportent l'ébullition sans se décomposer. Ce sel paraît aussi se produire dans toute solution affaiblie. Il a d'abord une saveur acide, puis âcre, et rougit fortement le papier de tournesol. C'est la combinaison neutre.

Dissoute au contraire à une température de 60 ou 80 degrés dans le même acide de 1,25, mais non affaibli, la guanine fournit les cristaux les plus riches en acide. Ce sont des prismes courts et solides qu'il est impossible de confondre avec les cristaux précédents.

Les deux solutions chaudes, inégalement mélangées, donnent des combinaisons intermédiaires. Tous ces sels s'altèrent à l'air et perdent un peu d'acide.

La première combinaison se représente par :

$$C^{10}H^{5}Az^{5}O^{2}, AzO^{5} + 4HO.$$

La deuxième combinaison, nitrate acide, a pour formule :

$$C^{10}H^5Az^5O^2, 2AzO^5 + 6HO.$$

Une troisième combinaison intermédiaire se représente par :

$$3(C^{10}H^5Az^5O^2), 5AzO^5 + 16HO.$$

Une quatrième combinaison intermédiaire aussi consistait en :

$$3(C^{10}H^5Az^5O^2), 4AzO^5 + 12HO.$$

M. Unger revient en outre sur les combinaisons de la guanine avec l'acide hydrochlorique et modifie ses premières formules.

En traitant la guanine par l'acide hydrochlorique aqueux, on obtient un sel neutre

$$3(C^{10}H^5Az^5O^2, ClH) + 7HO.$$

Il contient 10 pour 100 d'eau qu'il perd à 100 degrés. A 200 degrés, tout l'acide hydrochlorique s'échappe et il ne reste que de la guanine pure.

Le *sel acide* $C^{10}H^5Az^5O^2$, 2ClH s'obtient en faisant réagir à une basse température le gaz hydrochlorique anhydre sur la guanine. Par une chaleur modérée, la moitié de l'acide se sépare ; à 200 degrés, le reste se volatilise.

Sulfate neutre de guanine.

$$[C^{10}H^5Az^5O^2, SO^3, HO, 2HO.$$

Celui-ci perd à 120 degrés 8,1 pour 100 d'eau ou 2 équivalents. Le troisième équivalent ne peut être expulsé par la chaleur. Au contact de l'eau, ce sel se décompose en acide libre et en hydrate de guanine amorphe, qui à 125 degrés perd 4 équivalents d'eau.

Dans quelques combinaisons, entre autres celles que forment les acides phosphorique, tartrique et oxalique, la proportion de l'acide à la guanine fut trouvée = 3 : 4.

La *combinaison de la guanine avec la soude* $C^{10}H^5Az^5O^2$, $2NaO + 6HO$, s'altère très-vite, et à 100 degrés perd 33,3 pour 100 d'eau ou 6 équivalents. L'acide carbonique et même l'eau la détruisent facilement.

Acide guanique ou hyperurique. — On mélange intimement

3 parties de guanine avec 5 parties de chlorate de potasse, on y ajoute 25 parties d'eau et 30 d'acide hydrochlorique. Par suite de la formation d'hydrochlorate de guanine, la masse devient d'abord solide, mais au bout de quelque temps, elle se dissout, en même temps qu'il se produit de l'acide chloreux. Si alors on entretient la température à 25 degrés, au bout de vingt-quatre heures, il se produit des cristaux d'acide guanique.

Ces cristaux bruts contiennent d'ordinaire une petite quantité d'un corps amorphe qu'on peut facilement séparer. On dissout les cristaux dans l'ammoniaque étendue d'une grande quantité d'eau chaude, on y ajoute une solution d'argent, l'on sature le tout par quelques gouttes d'acide nitrique, et l'on filtre. L'acide guanique cristallise pur, tandis que la matière amorphe reste fixée sur le filtre avec l'oxyde d'argent. On obtient de cette façon environ 8 parties d'acide pour 100 de la guanine employée; la plus grande partie de la guanine s'oxyde et forme de l'oxalate d'ammoniaque.

Cet acide cristallise en prismes rhombiques courts et penniformes comme le sel ammoniac. Ils sont brillants, incolores, sans odeur ni saveur, et craquent sous la dent. Ils rougissent le papier de tournesol, sont difficilement solubles dans l'eau et les acides : mais solubles dans de très-petites quantités de carbonates alcalins et d'alcalis caustiques.

Par la chaleur, ces cristaux dégagent, outre des vapeurs aqueuses, une abondante quantité d'hydrate d'acide cyanique, et il reste un charbon de combustion difficile.

Le sel ammoniacal n'a pu être produit; l'acide guanique fut retiré intact d'une solution ammoniacale. Le sel d'argent peut varier dans sa composition; néanmoins deux analyses concordantes indiquent que 2 équivalents d'eau de l'acide seraient remplacés par l'oxyde d'argent, et que la formule de l'acide serait

$$C^{10}H^{3}Az^{4}O^{7} + 2HO.$$

L'auteur a essayé, sans succès, d'autres moyens d'oxydation que le chlorate de potasse et l'acide hydrochlorique; il obtint de nouveaux produits, mais point d'acide guanique.

250.—Acide urique extrait du guano; par M. A. Bensch (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 266).

L'auteur recommande de traiter d'abord le guano par de la po-

tasse caustique en solution affaiblie et additionnée de chaux éteinte; la liqueur est filtrée, séparée du résidu et évaporée jusqu'à ce qu'elle se prenne en bouillie. On décompose par l'acide hydrochlorique, on lave l'acide urique qui se trouve coloré, puis on le redissout dans la potasse. On évapore comme précédemment l'urate alcalin, et lorsqu'on est arrivé à donner au sel une consistance de bouillie, on l'exprime de nouveau, on le reprend par deux fois son volume d'eau et l'on chauffe en remuant constamment; après cette première digestion on exprime l'eau, et l'on en reverse même quantité pour chauffer ensuite et remuer de même. Ce dernier traitement se renouvelle trois ou quatre fois.

L'urate de potasse devient enfin très-blanc, et fournit, par l'acide hydrochlorique, un acide urique très-pur.

100 livres de guano ont pu donner ainsi 2 livres $\frac{1}{4}$ d'acide urique blanc.

251. — Réduction de l'acide chromique par le gaz ammoniac et la vapeur alcoolique; par M. Boettger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 134).

On dispose sur une plaque de terre cuite recouverte d'une cloche de verre quelques cristaux d'acide chromique parfaitement anhydre; on dirige alors sur cet acide un courant de gaz ammoniac également anhydre et pur; dès que le gaz et l'acide sont en contact, ce dernier entre soudainemeut en incandescence très-vive, se désoxyde en partie et se transforme en oxyde de chrome d'une magnifique couleur verte.

Un phénomène analogue a lieu par suite du contact de l'acide chromique anhydre avec l'alcool absolu. On humecte avec de l'alcool absolu l'extrémité de la mèche d'une lampe, et on place aussi promptement que possible dans cette mèche une petite quantité d'acide. L'alcool s'enflamme aussitôt, et l'acide chromique se réduit en oxyde de chrome en passant vivement à l'état incandescent.

Si alors on éteint la flamme, l'incandescence de l'oxyde continue jusqu'à ce que tout l'alcool soit oxydé.

252. — Incandescence continue des fils métalliques dans la vapeur d'alcool; par M. Hugo Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 353). — **Remarques sur le même sujet;** par M. Boettger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 134).

Suivant M. Reinsch le platine et le palladium ne possèdent pas

seuls la faculté de rester incandescents dans la vapeur alcoolique. Des spirales de fer, de cuivre et de laiton partagent cette propriété, soit qu'ils s'oxydent ou non.

M. Boettger objecte que ce phénomène d'incandescence continue n'appartient nullement à ces métaux mêmes, mais seulement à quelques-uns de leurs oxydes, et à ce propos il rappelle les essais de M. Doebereiner sur le peroxyde de manganèse et les oxydes de nickel et de cobalt. Il ajoute à l'appui de cette opinion qu'un fil de fer oxydé à la surface et roulé en spirale, reste incandescent dans la vapeur alcoolique tout aussi bien que le fil de platine, tandis que le fil de fer non oxydé ne peut dans aucun cas présenter ce phénomène.

253. — Moyen d'obtenir l'alcool anhydre; par M. Philippo Casoria (*Journal de Chimie médicale*, t. II, p. 466).

Pour déshydrater complétement l'alcool, M. Casoria propose l'emploi du sulfate de cuivre parfaitement sec.

Pour 500 grammes d'alcool ordinaire, on emploie 320 grammes du sel cuivrique dans un flacon bien fermé que l'on a soin d'agiter de temps en temps.

Le sel, en s'appropriant l'eau contenue dans l'alcool, reprend sa couleur bleue, et on répète ainsi, sur une nouvelle dose de sulfate de cuivre, jusqu'à ce que la couleur bleue ne se reproduise plus. Enfin, on distille, et le liquide distillé peut être regardé comme de l'alcool chimiquement pur.

En versant de l'alcool sur du sulfate de cuivre anhydre, on peut constater ainsi d'une manière très-rapide la présence ou l'absence de l'eau.

254. — Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle; par M. Cahours (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 257).

M. Cahours a obtenu pour la série méthylique une combinaison sulfurée $C^2H^3S^2$ analogue à celle que M. P. Morin est parvenu à préparer le premier dans la série éthylique $C^4H^5S^2$. Il s'est servi pour cela de la méthode que M. Regnault a indiqué pour la préparation des sulfures éthylique et méthylique C^4H^5S et C^2H^3S. M. Cahours a repris également l'examen des sulfocyanures des mêmes séries.

Bisulfure méthylique $C^2H^3S^2$. Le bisulfure de méthyle peut

s'obtenir avec une égale facilité, soit en faisant passer un courant de gaz chlorométhylique dans une dissolution alcoolique de bisulfure de potassium, soit en distillant un mélange de deux dissolutions concentrées de bisulfure de potassium et de sulfométhylate de chaux. On obtient, dans les deux cas, un liquide limpide, légèrement jaunâtre, qui commence à bouillir vers 110 à 112 degrés, et dont le point d'ébullition finit par s'élever jusqu'à 160 et 170 degrés.

Si le bisulfure alcalin dont on fait usage est bien pur, la majeure partie du liquide distille entre 110 et 120 degrés. En mettant à part ce produit, le séchant sur du chlorure de calcium, et lui faisant subir une ou deux rectifications ménagées, on obtient, en définitive, un liquide qui bout entre 116 et 118 degrés; c'est le bisulfure de méthyle. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, parfaitement limpide, réfractant fortement la lumière et doué d'une odeur d'oignon insupportable, et surtout très-tenace. Sa densité est de 1,046 à la température de 18 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau, à laquelle il communique toutefois l'odeur qui lui est essentielle : l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Il bout entre 116 et 118 degrés. Par l'approche d'un corps en ignition, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Le chlore réagit avec énergie sur ce produit, il se forme d'abord une matière d'un jaune d'ambre, qui cristallise en tables rhomboïdales douées de beaucoup d'éclat. Celles-ci se détruisent bientôt et sont remplacées par un liquide jaunâtre qui devient rouge rubis; en épuisant l'action, on obtient du chlorure de soufre SCl, et du sulfure de méthyle perchloré C^2Cl^3S.

Le brome agit également sur ce corps, en formant des produits dérivés par substitution.

L'acide nitrique très-dilué n'attaque pas sensiblement à froid le bisulfure de méthyle; il n'en est pas de même de l'acide de concentration moyenne. Dans ce cas, l'action est des plus vives; de l'acide sulfurique prend naissance en même temps qu'il se produit un acide particulier susceptible de former avec la potasse un sel qui cristallise en longues aiguilles asbestoïdes, et avec la baryte un sel qui cristallise en tables incolores douées de beaucoup d'éclat. Il forme également avec la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

L'acide sulfurique concentré le dissout à froid et le décompose à chaud.

Chauffé dans une cornue avec une dissolution concentrée de potasse, il distille sans paraître éprouver aucune altération.

La densité de vapeur de ce produit vient complétement confirmer la formule précédente ; en effet, l'expérience a donné : 3,310,— 3,287.

En supposant que la molécule de ce composé donne deux volumes de vapeur, on aurait 3,259, nombre qui se confond sensiblement avec les précédents.

On voit donc que le bisulfure de méthyle possède un groupement moléculaire semblable à celui du sulfure simple.

Lorsqu'on remplace le bisulfure de potassium par le persulfure de ce métal, dans la préparation précédente, on obtient encore une quantité notable de bisulfure de méthyle; mais il distille en dernier lieu, vers 200 degrés environ un produit de couleur ambrée plus sulfuré que le précédent, et se comportant, avec l'acide nitrique et le chlore d'une manière analogue.

L'analyse de cette substance s'accorde assez avec l'existence d'un trisulfure méthylique $C^2H^3S^3$.

Sulfocyanure méthylique C^2H^3S, C^2AzS. Cette combinaison, indiquée par M. Liebig, mais révoquée en doute, a été préparée et analysée par M. Cahours. Il emploie les mêmes méthodes que précédemment. En distillant un mélange de parties égales de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de chaux, employés tous deux en dissolution concentrée, il passe avec la vapeur d'eau, un liquide jaunâtre pesant, qui, après avoir été desséché sur du chlorure de calcium, présente un point d'ébullition sensiblement fixe. Les $\frac{2}{10}$ du produit passent entre 132 et 133 degrés; pour les dernières portions, la température peut s'élever jusqu'à 137 et 138 degrés

La préparation de ce produit est très-difficile à conduire en raison des nombreux soubresauts du liquide, qui déterminent souvent des projections. Il faut avoir soin de chauffer lentement, et employer des cornues dont la capacité doit être au moins décuple de celle du mélange. Le sulfocyanure de méthyle, purifié par digestion sur du chlorure de calcium, et par la rectification, est un liquide incolore et très-limpide. Il possède une odeur alliacée : sa vapeur est incommode ; elle étourdit. Il bout régulièrement entre 132 et 133 de-

grés. Sa densité est de 1,115 à la température de 16 degrés. L'eau le dissout en très-faible proportion et en acquiert néanmoins l'odeur.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le chlore l'attaque très-lentement à la lumière diffuse, en produisant de beaux cristaux de chlorure de cyanogène solide; il se forme en même temps une grande quantité d'une huile jaune, pesante, qui se solidifie au contact de l'ammoniaque.

La potasse l'attaque à peine à froid. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à chaud, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à du bisulfure de méthyle; on retrouve, dans le résidu, du cyanure de potassium et du carbonate de potasse.

L'ammoniaque liquide l'altère assez promptement en donnant naissance à une matière brune analogue à l'ulmine, et à une substance blanche cristallisée; cette dernière ne se forme qu'en petite proportion. Chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfure de potasssium, le sulfocyanure de méthyle se décompose; il se produit du bisulfure de méthyle et du sulfocyanure de potassium, facile à reconnaître au moyen des persels de fer.

M. Cahours a contrôlé la formule de ce composé par la détermination de sa densité de vapeur. L'expérience lui a fourni les résultats suivants : 2,370, — 2,549.

Bisulfure éthylique.

M. Cahours a repris l'examen du produit découvert par M. Pyrame Morin, et lui a trouvé la même composition : $C^4H^5S^2$,

La densité de vapeur a fourni.....	4,370
Le calcul donnerait.....	4,240

en supposant que la molécule fournisse 2 volumes de vapeur.

En distillant un mélange de sulfovinate de chaux et de persulfure de potassium, on obtient beaucoup de bisulfure d'éthyle; mais il passe à la fin de la rectification du produit brut un liquide jaunâtre très-peu volatil, et qui donne à l'analyse des nombres qui tendent à le faire considérer comme un trisulfure d'éthyle.

Le chlore attaque vivement les deux composés précédents; surtout sous l'influence de la radiation solaire.

L'acide nitrique de concentration moyenne les attaque également

avec énergie ; une portion du soufre passe à l'état d'acide sulfurique, il se produit, en outre, un acide copulé susceptible de former avec la potasse, la baryte et l'oxyde de plomb, des sels solubles, cristallisables.

Sulfocyanure éthylique.

En distillant un mélange de parties égales de sulfovinate de chaux et de sulfocyanure de potassium, tous deux en dissolution concentrée, on obtient un liquide jaunâtre qui, purifié par des lavages à l'eau, par une digestion sur du chlorure de calcium et une rectification ménagée, se présente sous la forme d'un liquide incolore et très-limpide, doué d'une odeur analogue à celle du sulfocyanure de méthyle. Sa densité est de 1,020 à 16 degrés. Il bout à 146 degrés. Il est insoluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Le sulfocyanure d'éthyle se comporte avec les réactifs de la même manière que le sulfocyanure de méthyle.

L'analyse a fourni des résultats qui s'accordent avec C^4H^5S, C^2AzS.

La densité de vapeur a donné.....	3,018
Calcul.....	3,032

en supposant la molécule représentée par 4 volumes de vapeur.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur ces combinaisons sulfurées, et fournissent des produits dont M. Cahours se propose de poursuivre l'étude.

255. — Alcool et acide sulfurique; par M. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII p. 937).

Le fait qui a servi de point de départ aux phénomènes nouveaux observés dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool est très-simple.

L'auteur avait voulu, il y a quelques années, apporter un soin particulier à la préparation de l'acide sulfovinique ; le mélange d'alcool et d'acide sulfurique bien rectifiés l'un et l'autre, avait été fait dans un creuset de platine entouré de glace et de sel marin. Le mélange acide étant saturé ensuite, il n'obtint pas la moindre trace de sulfovinate.

Plus tard, M. Millon voulut savoir au juste à quelles conditions tenait la formation de l'acide sulfovinique ; il découvrit bientôt que la combinaison était sous la dépendance de plusieurs circonstances dont les principales sont :

1° La proportion d'alcool et d'acide sulfurique;

2° La chaleur qu'on applique au mélange;

3° L'échauffement des deux liquides au moment où on les verse l'un dans l'autre;

4° Le temps durant lequel l'alcool et l'acide sulfurique restent en contact.

Pour isoler et mettre en évidence ces influences assez délicates, on a d'abord employé un acide sulfurique et un alcool de composition bien définie. L'acide sulfurique était monohydraté SO^3HO, et l'alcool était absolu $C^4H^6O^2$, ou bien hydraté de manière à renfermer $C^4H^6O^2$, HO. Cette différence dans l'état de l'alcool ne change rien à la marche de la réaction. Afin d'apprécier la quantité d'acide sulfovinique qui s'est produite, on mélange à de l'eau distillée la même quantité d'acide sulfurique qu'on a, d'autre part, versée dans l'alcool; on ajoute assez d'eau pour obtenir avec l'acide sulfurique ainsi dilué, le même volume qu'avec l'alcool sulfurique; on aspire ensuite avec une pipette graduée une quantité égale de chaque liqueur acide. On sature l'un après l'autre, avec une solution alcaline introduite dans une burette graduée, et l'on note les degrés employés.

La différence des deux titres permet d'établir la proportion d'acide sulfurique combiné. L'acide sulfurique, en effet, sature moitié moins de base en devenant acide sulfovinique, et en partant de cette donnée, le calcul devient très-simple.

Lorsqu'on mêle des équivalents égaux d'alcool anhydre ou hydraté et d'acide sulfurique, on observe les résultats suivants : si l'alcool est fortement refroidi et qu'on y verse l'acide peu à peu, en évitant toute élévation de température, il ne se fait aucune combinaison.

L'acide sulfurique conserve du moins toute sa capacité de saturation, et si l'on a soin de le tenir constamment refroidi par de la glace fondante, le titre acide reste le même plusieurs jours de suite; mais il suffit d'une température de 10 à 16 degrés, pour que le titre acide diminue de plus en plus jusqu'à ce qu'on arrive, après trois ou quatre jours, à constater une formation de 77 pour 100 d'acide sulfovinique. On en obtient ainsi les trois quarts environ, de ce que l'acide sulfurique pourrait en produire; mais cette proportion ne peut plus être dépassée. Elle reste la même après plusieurs mois, et c'est inutilement qu'on élève la tempéra-

ture du mélange. Il ne se fait jamais entre équivalents égaux d'alcool et d'acide sulfurique, plus de 77 pour 100 d'acide sulfovinique. C'est comme on le verra, la proportion la plus forte qui s'obtienne. Cette formation de 77 pour 100, qui exige plusieurs jours par une température de 10 à 15 degrés, se produit en quelques heures de 30 à 33 degrés ; elle se fait en quelques minutes, si l'on plonge le mélange dans un bain-marie d'eau bouillante; et chose remarquable, la combinaison est instantanée si l'on verse tout d'un coup l'alcool dans l'acide sulfurique, de manière à produire un grand échauffement.

De sorte qu'en réalité on reconnaît que, dans cette formation de l'acide sulfovinique, il y a trois sources d'action chimique qui sont équivalentes, à savoir : le temps, la température appliquée et l'échauffement naturel du mélange. On a tenté plusieurs fois de substituer l'action de la lumière ; mais l'application des rayons solaires les plus intenses, n'a jamais accéléré la formation de l'acide sulfovinique.

Le mélange de deux équivalents d'alcool avec un équivalent d'acide sulfurique se comporte exactement de même que le mélange précédent. Il est seulement plus facile d'y éviter la formation de l'acide sulfovinique. L'influence du temps et de la chaleur se fait sentir de la même façon. L'acide sulfurique produit un peu moins d'acide sulfovinique de 73 à 74 pour 100; l'indifférence de la lumière est la même.

Mais emploie-t-on deux équivalents d'acide sulfurique pour un équivalent d'alcool, les choses se passent autrement : il se fait toujours de l'acide sulfovinique, et bien plus, qu'on verse l'acide dans l'alcool ou bien inversement, qu'on opère ou non dans des vases métalliques, et que ceux-ci soient ou ne soient pas refroidis, la proportion d'acide sulfovinique est toujours la même ; mais tout l'alcool et tout l'acide sulfurique ne se combinent point; la réaction ne porte guère que sur la moitié du mélange, et l'on ne trouve que 54 pour 100 de l'acide sulfovinique qui aurait pu se produire. Cette proportion ne change plus, si prolongé que soit le contact, et même par l'application d'une température de 100 degrés soutenue durant plusieurs heures, la capacité de saturation du mélange acide est restée la même. En chauffant ainsi à 100 degrés, le volume ne diminue pas sensiblement ; il faut par conséquent que l'alcool qui ne se change point en acide sulfovinique soit néamoins retenu par une affinité particulière.

Cette formation lente de l'acide sulfovinique représente assez bien la continuité d'action, dans des circonstances où nous nous sommes habitués, depuis les derniers progrès de la chimie, à voir une action immédiate et instantanée. Il est probable que cette combinaison lente de deux liquides qui se sont mélangés ne demeurera pas un fait isolé. On reconnaîtra que des liquides miscibles l'un à l'autre, ne réagissent qu'avec le temps ; qu'il en est de même d'une substance solide dissoute ou d'un gaz absorbé. L'auteur a dernièrement reconnu que l'acide hydrochlorique gazeux et l'acide sulfurique se combinaient de cette façon à l'acide prussique. Ce sont des faits qu'il publiera plus tard, avec tous les détails nécessaires; ils se sont produits incidemment dans l'étude qu'il faisait des altérations si curieuses de l'acide prussique.

256. — Recherches chimiques sur les propriétés et la composition de l'acétal; par M. Stas (*Bulletin de l'Académie royale de Belgique*, t. XIII, n° 9).

M. Doebereiner a reconnu dans les produits que donne l'alcool aqueux oxydé par le noir de platine, un composé particulier auquel M. Liebig a assigné le nom d'*acétal*, lui attribuant pour composition $C^8H^9O^3$, et fixant en outre son point d'ébullition à 95 degrés.

Des recherches nouvelles que vient d'exécuter M. Stas sur cette réaction intéressante, l'ont conduit à représenter l'acétal par une composition différente : $C^{12}H^{14}O^4$. L'acétal purifié par M. Stas bout en outre de 104 à 105 degrés. Les indications de M. Liebig conduisaient à obtenir un mélange dont le point d'ébullition oscillait de 88 à 110 degrés.

Voici les renseignements que fournit M. Stas sur la préparation, les propriétés et la composition de l'acétal.

On prend des fragments de pierre ponce lavée à l'acide chlorhydrique, puis calcinée au rouge, on les humecte d'alcool à peu près anhydre, et on les introduit dans un ballon de 40 à 50 litres de capacité. Ce ballon doit être à col court, mais assez large pour pouvoir passer la main et le bras. On dispose sur la pierre ponce autant de capsules de verre que le ballon peut en contenir ; ces capsules doivent être aussi plates que possible et recouvertes d'une couche mince de noir de platine. On couvre le col d'un plan de verre parfaitement dressé et on abandonne le tout à lui-même dans un lieu où la température est au moins 20 degrés, jusqu'à ce que tout l'alcool

à peu près se soit converti en acide acétique. Alors on fait arriver au fond du ballon 1 à 2 litres d'alcool à 60 centièmes; on couvre de nouveau le col de son plan et on laisse le tout au repos à la même température que précédemment. Au bout de 15 à 20 jours, en ayant la précaution de donner de temps en temps accès à l'air, on remarque que le liquide qui se trouve au-dessous de la pierre ponce, car il est important que la pierre ponce ne soit jamais complétement couverte de liquide, on remarque que le liquide devient plus ou moins visqueux; sa consistance en le versant rappelle celle de l'acide sulfurique concentré.

A cette époque on extrait le liquide et on le remplace par une quantité équivalente d'alcool à 60 centièmes. Quand on a réuni ainsi quelques litres de liquide très-acide, on le neutralise par du carbonate de potasse, et on y dissout autant de chlorure de calcium qu'il peut en prendre. L'acétate de potasse desséché peut très-bien remplacer le chlorure de calcium; dans ce cas même, il est inutile de saturer ce liquide par du carbonate de cette base.

Quelle que soit la matière au moyen de laquelle on a saturé la liqueur, on la soumet avec précaution à la distillation, en ne recueillant que le premier quart du produit dans un récipient soigneusement refroidi.

Le liquide distillé est saturé par du chlorure de calcium fondu, qui en sépare immédiatement une quantité très-notable d'un fluide volatil et d'une odeur suffoquante.

On enlève celui-ci au moyen d'une pipette, et on ajoute avec précaution de l'eau à la solution saline, aussi longtemps que ce corps en sépare une nouvelle quantité du fluide éthéré, qui est réunie à celle déjà obtenue. Par une distillation ménagée de la solution de chlorure de calcium, on parvient encore à en extraire une petite partie de la matière organique.

Comme M. Liebig l'avait déjà remarqué, la substance ainsi séparée est un mélange d'aldéhyde, d'éther acétique, d'alcool et d'acétal.

Pour en isoler ce dernier corps, on y ajoute du chlorure de calcium en poudre aussi longtemps que celui-ci se liquéfie. Arrivé à ce terme, le liquide est décanté dans une cornue, munie de son récipient. On la place dans un bain d'eau à une température croissante, mais constamment inférieure au point d'ébullition du liquide qu'elle contient, et on l'y maintient jusqu'à ce que le fluide qui

distille ne réduise plus l'acétate ammoniacal d'argent. La matière résidu, dépouillée d'aldéhyde (mais contenant encore de l'éther acétique et de l'alcool mêlés à l'acétal), est mise en contact avec un grand excès de solution concentrée de potasse caustique, qui détruit complétement l'éther acétique qui s'y trouve. En opérant sur une cinquantaine de grammes de matière, et en agitant très-souvent le mélange, il faut deux à trois jours d'action pour décomposer la dernière portion de l'éther.

Maintenant, il ne reste qu'à laver une ou deux fois l'acétal avec son volume d'eau, à le mettre en digestion avec du chlorure de calcium récemment fondu et à le distiller, pour l'avoir complétement pur.

La distillation de ce corps dans de fort petites cornues présente des difficultés, si on n'a pas soin d'y placer préalablement du mercure sec, ou bien une certaine quantité de fil très-fin de platine.

L'acétal ainsi obtenu est un liquide éthéré, incolore, assez fluide, mais bien moins que l'éther auquel on l'a comparé. Il présente une odeur suave particulière, sa saveur est fraîche et laisse un arrière-goût prononcé de noisette. Sa densité est de 0,821 à 22°,4. Sous la pression de $0^m,768$ il bout entre 104 et 106 degrés.

L'eau à la température de 25 degrés en dissout environ la $\frac{1}{18}$ partie de son volume, et ce liquide en prend d'autant moins que la température est plus élevée (1). Le chlorure de calcium, et en général tous les sels fort solubles, séparent l'acétal de cette solution.

L'éther et l'alcool le dissolvent en toute proportion, le chlorure de calcium ne le sépare de la solution alcoolique qu'autant qu'on y ajoute de l'eau. L'aldéhyde, comme M. Liebig l'a observé, présente le même phénomène.

Dans l'air sec et humide, il a paru se conserver sans altération.

Sous l'influence du noir de platine et de l'air, il se transforme très-rapidement, d'abord en aldéhyde, puis en acide acétique concentré. L'action est extraordinairement rapide quand le noir de platine est humecté.

Les matières oxydantes en général produisent le même effet. Ainsi, l'acide azotique dilué produit d'abord de l'aldéhyde, puis

(1) M. Stas a été à même de reconnaître cette propriété remarquable à un grand nombre de matières organiques.

de l'acide acétique; l'acide chromique ne donne que de l'acide acétique.

Une solution d'acétate d'argent ammoniacal est sans action sur lui à toute température.

Hors du contact de l'air, la potasse et la soude en solutions saturées, les alcalis solides, la chaux potassée, n'ont aucune influence sur lui, ni à une basse température, ni à une température élevée.

L'acide sulfurique le dissout d'abord, puis le décompose en le noircissant

Le chlore l'attaque, lui enlève de l'hydrogène et produit des corps chlorés que le temps n'a pas encore permis d'étudier.

Les résultats de l'analyse ont donné :

Carbone.....	60,40 ...	60,72 ...	60,92 ...	60,74
Hydrogène...	11,83 ...	11,99 ...	11,98 ...	11,98
Oxygène.....	27,77 ...	27,28 ...	27,20 ...	27,28
	100,00	99,99	100,10	100,00.

La formule la plus simple qui puisse représenter cette composition est $C^5H^7O^2$. Elle fournit en effet :

$$\begin{array}{rrr} C^6 = & 450,0 = & 61,01 \\ H^7 = & 87,5 = & 11,85 \\ O^2 = & 200,0 = & 27,14 \\ \hline & 737,5 & 100,00. \end{array}$$

En terminant sa notice, M. Stas indique encore un autre mode de préparation pour l'acétal : on fait passer un courant de chlore dans de l'alcool à 80 centièmes et refroidi à 10 ou 15 degrés. On cesse l'action quand il commence à se produire des corps chlorés par substitution; ce qu'il est facile de reconnaître, car alors l'alcool se trouble par l'addition de l'eau. On soumet alors la masse qui est devenue très-acide, à la distillation, et on ne recueille que le premier quart du produit. Ce produit est neutralisé au moyen de la craie, et à l'aide d'une nouvelle distillation on en retire encore $\frac{1}{4}$. La matière obtenue est mise en contact avec du chlorure de calcium fondu, qui en sépare immédiatement une grande quantité d'un fluide volatil qui contient, comme l'acétal brut ordinaire, de l'aldéhyde, de l'éther acétique et de l'alcool. A l'aide d'une nouvelle quantité de chlorure de calcium fondu, on enlève le plus possible d'alcool et

d'éther acétique. On termine la purification du produit par le procédé indiqué pour l'acétal fourni par le noir du platine.

Lorsqu'on cherche à se rendre raison de la constitution de l'acétal, on voit qu'elle reçoit très-bien l'explication que M. Regnault a fournie au sujet du méthylal et qu'il avait pressentie également pour l'acétal. M. Regnault admet que 3 molécules d'éther méthylique C^2H^3O se sont groupées en une seule qui sera composée de $C^6H^9O^3$. Ce groupement triméthylique venant à s'oxyder et à échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxygène, donne naissance au méthylal :

Groupement triméthylique..... $C^6H^9O^3$
Méthylal..... $C^6H^8O^4$.

En rattachant de même l'acétal à un groupement triatomique de l'éther ordinaire $C^{12}H^{15}O^3$, on reconnaît que trois molécules ont été aussi groupées en une seule et que 1 équivalent d'hydrogène a été de même remplacé par 1 équivalent d'oxygène :

Groupement triéthylique..... $C^{12}H^{15}O^3$
Acétal..... $C^{12}H^{14}O^4$.

C'est de part et d'autre, pour le méthylal aussi bien que pour l'acétal, une oxydation qui contribue à la formation du produit : des deux côtés trois molécules se groupent en une seule ; une molécule d'hydrogène du groupement nouveau, se remplace par une molécule d'oxygène; enfin ces deux corps qui offrent une des particularités les plus curieuses de la permanence des groupements moléculaires, résistent fortement aux réactifs.

257. — Sur les éthers nitreux et nitrique; par M. E. Kopp (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVII, p. 292).

Réduction de l'éther nitreux par l'hydrogène sulfuré. — On obtient très-bien de grandes quantités d'éther nitreux en faisant réagir volumes égaux d'alcool et d'acide nitrique en présence du cuivre en grenaille. On lave l'éther dans l'eau, puis on le sèche, en le dirigeant à travers un long tube de chlorure de calcium; on le condense enfin en refroidissant fortement.

Cet éther ne contient pas trace d'aldéhyde et se décompose avec lenteur dans une solution alcoolique de potasse, sans la colorer en

jaune, ce que ne manquerait pas de faire la moindre trace d'aldéhyde.

L'hydrosulfate d'ammoniaque pur réagit avec énergie sur l'éther nitreux, sans aucune intervention de dissolvant. Il se fait un dépôt de soufre très-abondant, et la réaction paraît se borner à une formation d'ammoniaque en même temps que l'alcool se reproduit :

$$C^4H^5O, AzO^3 + 6HS = C^4H^5O, HO + AzH^3 + 2HO + 6S.$$

A peine se produit-il une légère odeur alliacée, indice du mercaptan ou de quelque produit analogue : lorsqu'on fait préalablement dissoudre l'éther nitreux dans de l'alcool absolu contenant un peu de gaz ammoniac, et qu'on y dirige ensuite un courant d'hydrogène sulfuré, on obtient la même réaction, mais l'odeur du mercaptan est plus sensible.

Réduction de l'éther nitrique par l'hydrogène sulfuré. — L'éther nitrique se réduit, mais moins promptement que l'éther nitreux, lorsqu'on le place dans les deux circonstances qui viennent d'être indiquées ; indépendamment des produits de décomposition précédents, M. Kopp a obtenu aussi de l'hyposulfite d'ammoniaque. L'éther avait été dissous dans l'alcool, avec addition de gaz ammoniac et l'on avait ensuite fait arriver le courant d'hydrogène sulfuré. Le premier dépôt consistait en soufre, mais plus tard, en séparant le liquide du soufre, il se forma de magnifiques lames hexagonales d'hyposulfite d'ammoniaque.

(1) M. Kopp en essayant l'action de l'hydrogène sulfuré et de l'ammoniaque sur les éthers nitrique et nitreux avait l'espoir d'arriver à la formation de quelque alcaloïde, analogue à la nitraniline, à la toluidine, à l'aniline elle-même, qui se produisent dans les mêmes circonstances, avec quelques composés organiques nitrogénés, binitrobenzide, nitrobenzoène, nitrobenzide. En étudiant l'éther nitrique, j'ai reconnu dans la réaction comparative de l'hydrogène sulfuré sur les éthers nitrique et nitreux dissous l'un et l'autre dans l'alcool, une différence que M. Kopp ne signale pas. L'hydrogène sulfuré est resté sans action sur l'éther nitrique, tandis qu'il a très-promptement réduit l'éther nitreux. Il est vrai que je n'avais point fait intervenir l'ammoniaque, mais j'ai tenu note de cette différence comme d'un fait très-curieux qui montrait que dans leur éthérification les acides nitreux et nitrique conservaient encore la même disposition d'affinité, l'un, l'éther nitreux, oxydant promptement l'hydrogène sulfuré, l'autre, l'éther nitrique, restant indifférent à son égard ; c'est un fait de plus à ajouter à ceux qui démontrent irrévocablement aujourd'hui que les acides nitreux oxydent beaucoup plus énergiquement que l'acide nitrique E. M.

Le mercaptan se produit aussi dans cette dernière réaction plus abondamment.

258. — Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers; par M. Ebelmen (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 129). — **Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux;** par MM. Ebelmen et Bouquet (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 54).

Dans ses premières communications, M. Ebelmen a fait connaître l'existence de deux éthers siliciques :

$$SiO^3 + 3(C^4H^5O)$$

et

$$2(SiO^3) + 3(C^4H^5O)$$

il a signalé en outre un éther borique :

$$2(BO^3) + C^4H^5O.$$

Plus tard, il a publié, de concert avec M. Bouquet, une note sur la production de l'éther sulfureux. Aujourd'hui M. Ebelmen publie le complément de ses recherches sur les éthers siliciques, et complète, en collaboration de M. Bouquet, tant son travail sur l'éthérification de l'acide borique que leur note commune sur l'éther sulfureux.

L'étude de l'éther borique obtenu par l'action de l'acide borique anhydre sur l'alcool absolu n'a donné lieu à aucune observation nouvelle.

L'alcool du bois et l'alcool amylique substitués à l'alcool vinique ont fourni deux éthers correspondants à l'éther borique :

$$2(BO^3) + C^2H^3O$$

et

$$2(BO^3) + C^{10}H^{11}O.$$

L'opération est d'ailleurs semblable, dans ces deux réactions, à celle qu'on exécute pour préparer l'éther vinoborique :

$$2(BO^3),\ C^4H^5O.$$

L'éther méthyloborique $2(BO^3),C^2H^3O$ est mou, et peut s'étirer en fils à la température ordinaire. Traité par l'eau il se décompose

immédiatement, avec production de chaleur, en acide borique et en alcool méthylique. Il brûle avec une flamme verte : il tend à se décomposer par la chaleur en acide borique et en éther méthylique.

L'éther amyloborique, est solide ; à 20 degrés il devient mou, visqueux comme du verre en fusion pâteuse. Sa saveur est brûlante : l'eau le décompose comme les précédents. On peut le chauffer à 300 degrés sans qu'il s'altère. Il brûle avec une flamme verte.

Dans le nouvel examen qu'il a fait des éthers siliciques, M. Ebelmen donne des détails, tant sur la préparation du chlorure de silicium, que sur la manière d'obtenir les deux éthers siliciques qu'il a déjà fait connaître :

l'éther monosilicique..... $SiO^3 + 3(C^4H^5O)$

et

l'éther bisilicique..... $2(SiO^3) + 3(C^4H^5O)$,

Mais il fait connaître en outre une nouvelle combinaison de la silice avec l'éther, l'éther quadrisilicique.

$$4(SiO^3) + 3(C^4H^5O).$$

Voici les détails que M. Ebelmen fournit sur cette dernière combinaison.

Éther quadrisilicique.

Si l'on ajoute un peu d'alcool aqueux à du bisilicate éthylique, ou bien à l'un de ces produits intermédiaires qui distillent entre 200 et 350 degrés, on observera d'abord un dégagement d'alcool, puis la distillation d'une certaine quantité de bisilicate au delà de 360 degrés. Quand la majeure partie du liquide contenu dans la cornue a passé dans le récipient, il faut suivre avec beaucoup de soin la marche de la distillation, et l'arrêter au moment où le liquide de la cornue devient un peu visqueux, ce que l'on reconnaît aisément à la difficulté que mettent les bulles de vapeur à le traverser. Par le refroidissement, ce liquide se solidifie en une masse transparente, d'une couleur un peu ambrée, à cassure vitreuse. C'est encore une combinaison de silice et d'éther, contenant plus de silice que les deux précédentes.

Le quadrisilicate éthylique paraît inaltérable à l'air ; il se ramollit

à peine à 100 degrés : ses angles s'arrondissent seulement à cette température. Si on le chauffe fortement, il fond, puis se décompose en se boursouflant; du bisilicate distille, et il reste de la silice. C'est la décomposition de ce produit qui fournit la silice qu'on trouve, comme résidu, dans les cornues où l'on prépare le bisilicate. Cette décomposition paraît s'opérer à une température qui n'est pas très-supérieure à celle nécessaire pour la distillation du bisilicate, et cette circonstance explique le soin qu'il faut mettre pour pouvoir obtenir le produit vitreux.

Il se dissout dans l'éther, l'alcool anhydre et les autres éthers siliciques.

Éther amylosilicique.

Quand on fait réagir l'alcool amylique sur le chlorure de silicium, on a des résultats tout à fait analogues à ceux produits par l'alcool du vin. On observe d'abord un dégagement considérable de gaz chlorhydrique et un abaissement de température. En continuant à verser l'huile de pommes de terre dans le chlorure de silicium, la température finit par s'élever en même temps que le dégagement gazeux devient beaucoup plus faible. En soumettant le mélange à la distillation, dans une cornue munie d'un thermomètre, on chasse encore beaucoup d'acide chlorhydrique. L'excès d'alcool amylique distille à son tour. Quand la température s'est élevée à 300 degrés, on change de récipient; de 320 à 340 degrés, il passe un produit abondant, limpide et incolore; ce qui reste dans la cornue n'est qu'une faible fraction du volume primitif.

Le produit distillé de 320 à 340 degrés, a été rectifié à deux reprises; en recueillant à part le produit qui passait vers le milieu de la distillation, M. Ebelmen a obtenu ainsi un liquide dont le point d'ébullition s'est constamment maintenu entre 322 et 325 degrés, et qui est l'éther amylosilicique.

L'éther amylosilicique est incolore; son odeur faible rappelle l'odeur de l'huile de pommes de terre. Sa densité a été trouvée de 0,868 à 20 degrés; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'huile de pommes de terre. L'eau ne le dissout pas et le décompose avec beaucoup plus de lenteur que les silicates éthyliques; il brûle, quand on le chauffe, avec une longue flamme blanche, et dépose de la silice en poudre impalpable.

Cet éther a pour formule :

$$SiO^3, 3(C^{10}H^{11}O).$$

Hydrate silicique.

Les éthers siliciques éprouvent, par le contact de l'eau, la même décomposition que la plupart des autres éthers composés; de l'alcool se régénère, et la silice est mise en liberté. Cette décomposition s'opère assez rapidement pour le protosilicate éthylique, plus lentement pour le bisilicate, et très-difficilement pour l'éther amylosilicique. Elle fournit, dans tous les cas, de la silice gélatineuse semblable, par son aspect, à celle que donne la décomposition des silicates par les acides, mais si on laisse simplement l'éther en contact prolongé avec une atmosphère humide, on le voit, au bout d'un certain temps, variable pour chaque espèce d'éther silicique, se solidifier en une masse transparente. Celle-ci est très-tendre et très-fragile dans les premiers temps qui suivent la solidification, mais non à l'état gélatineux. Sous les doigts, elle s'écrase facilement, en donnant une poussière blanche. Elle se contracte de plus en plus sous l'influence de l'air humide, et finit par donner, au bout de deux ou trois mois, un produit transparent, sans trace de cristallisation, mais ayant l'éclat et la cassure vitreuse du quartz hyalin; en même temps, cette substance devient dure et susceptible de rayer le verre, bien qu'avec difficulté : sa densité est de 1,77.

La substance ainsi produite est un hydrate de silice composé de $2(SiO^3) + 3HO$.

Sous cet état, la silice se rapproche du quartz résinite.

M. Ebelmen rappelle en terminant la production d'une substance siliceuse analogue à l'hydrophane; il discute, avec les données curieuses qu'il a apportées à l'histoire de la silice, l'équivalent de cette substance. On sait que depuis quelques années, on a cherché à simplifier, mais sans un grand succès, la formule des minéraux silicatés, en usant simplement de SiO et SiO^2 à la place de SiO^3, ancien équivalent que nous avons conservé et que nous conserverons jusqu'à démonstration nouvelle.

Protoborate éthylique.

Le nouvel éther borique $BO^3, 3(C^4H^5O)$ a été obtenu par MM. Ebelmen et Bouquet, en dirigeant du chlorure de bore au moment même de sa formation dans l'alcool absolu.

L'alcool absorbe une grande quantité de chlorure de bore. La liqueur s'échauffe, et le flacon qui la contient doit être plongé dans l'eau froide. Au bout d'un certain temps, qui dépend du volume

de l'alcool et de la rapidité du courant de gaz, la liqueur se sépare en deux couches. La couche supérieure, qui renferme seule le nouveau produit, est limpide et incolore. La couche inférieure est colorée en jaune; c'est de l'alcool fortement chargé d'acide chlorhydrique. A partir du moment où la séparation du liquide en deux couches s'est effectuée, les gaz que l'on continue à y faire passer entraînent une grande quantité d'acide chlorhydrique. On interrompt l'opération quand on soupçonne la présence du chlore dans les produits gazeux.

En décantant la couche supérieure, et la soumettant à la distillation, après y avoir ajouté quelques gouttes d'alcool absolu, on voit d'abord passer un peu d'alcool très-acide, puis la température d'ébullition s'élève rapidement. A 115 degrés, on change de récipient, et on recueille à part entre 115 et 125 degrés, un produit très-abondant qui représente la presque totalité du liquide employé. Il reste dans la cornue un produit d'apparence vitreuse, sur lequel nous dirons quelques mots tout à l'heure. Une rectification du liquide distillé entre 115 et 125 degrés fournit un produit neutre dont le point d'ébullition reste fixe à 119 degrés.

Ce nouveau composé est un liquide très-mobile, tout à fait incolore, ayant une odeur particulière assez agréable, une saveur chaude et amère. Sa densité, prise à 0 dégrés, avec l'appareil de M. Regnault, a été trouvée de 0,8849. Il se dissout immédiatement dans l'eau; mais au bout de quelques instants, la liqueur dépose de l'acide borique. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool. L'air humide le change en acide borique hydraté. Il brûle au contact d'un corps en combustion, avec une belle flamme verte accompagnée de fumée épaisse d'acide borique, mais sans laisser de résidu solide.

La composition de cet éther $BO^3 + 3(C^4H^5O)$ s'accorde avec les nombres de l'analyse. Néanmoins le dosage de l'acide borique a toujours laissé un déficit de $1\frac{1}{2}$ pour 100.

La densité de sa vapeur a été trouvée de 5,14.

Le calcul donne 5,068.

Éther méthyloborique. — Le chlorure de bore agit sur l'alcool méthylique de la même façon que sur l'alcool vinique; il fournit un éther correspondant $BO^3 + 3(C^2H^3O)$. C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur pénétrante, qui rappelle un peu celle de l'esprit de bois. Il se mêle à l'eau, et la liqueur laisse déposer bientôt de l'acide borique.

Sa densité à 0° est de 0,9551 ; son point d'ébullition est à 72 degrés ; il brûle sans résidu avec une flamme verte.

La densité trouvée par l'expérience est de 3,603.

Le calcul indique 3,603.

Éther amyloborique. — $BO^3 + 3(C^{10}H^{11}O)$. Il se prépare comme les deux précédents. C'est un liquide incolore, d'apparence huileuse, d'une faible odeur d'huile de pommes de terre.

Sa densité à 0° est de 0,870. Il bout de 270 à 275 degrés. Il brûle avec une flamme blanche dont les bords sont verts.

Lorsqu'on prend la densité de sa vapeur, il brunit et l'expérience s'écarte sensiblement du calcul ; elle a fourni 10,55. Le calcul donne 9,45.

L'acide borique cristallisé contient BO^3, 3HO ; lorsqu'on l'expose longtemps à une température de 160 degrés, il retient le sixième de son eau et devient $2(BO^3) + HO$.

Il est tout à fait digne de remarque que les deux hydrates d'acide borique correspondent rigoureusement aux deux éthers.

Hydrate.		Éther.
$BO^3 + 3HO$	—	$BO^3, + 3(C^4H^5O)$
$2(BO^3) + HO$	—	$2(BO^3) + C^4H^5O$.

La correspondance des hydrates et des éthers de l'acide silicique n'est pas aussi facile à établir, parce qu'on connaît mal encore les différents degrés d'hydratation de la silice. On peut remarquer cependant que l'hydrate décrit par M. Ebelmen $2(SiO^3) + 3HO$, correspond aussi à l'un de ses éthers $2(SiO^3) + 3(C^4H^5O)$.

Faut-il chercher à simplifier ces formules en modifiant d'abord les équivalents de la silice et de l'acide borique, et en appliquant ensuite à ces deux acides la disposition par groupement, admettre que leurs molécules peuvent se réunir deux à deux, trois à trois, etc., comme cela est démontré aujourd'hui pour les oxydes de magnésium, de cuivre, de mercure, etc. A coup sûr de semblables arrangements peuvent et doivent exister pour les acides, aussi bien que pour les bases, et nous ne repousserons pas les vues qui se portent dans cette direction ; mais la correspondance des hydrates et des éthers ne mérite pas moins ici de fixer l'attention, et peut-être serait-il raisonnable de s'attendre à trouver dans les séries que forme l'éther des correspondances étendues avec les principaux termes d'hydratation ; avec plusieurs hydrates bien définis, il fau-

drait chercher plusieurs éthers, où chaque molécule d'eau HO serait remplacée par une molécule d'éther C^4H^5O.

Les recherches de MM. Ebelmen et Bouquet se terminent par quelques indications sur la décomposition de l'éther sulfureux par le chlore. Ils ont obtenu du perchlorure de carbone C^4Cl^6, et un liquide qui paraît contenir de l'acide chlorosulfurique SO^2, Cl et de l'aldéhyde chlorée $C^4Cl^4O^2$.

259. — Action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool; par M. Ad. Wurtz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 503).

On expose au soleil, durant plusieurs jours, une solution alcoolique de chlorure de cyanogène gazeux, ou bien on chauffe pendant quelques heures, au bain marie, cette même solution enfermée dans un ballon à parois résistantes d'une capacité double au moins du volume du liquide introduit, et dont le col est enfin fondu et étiré à la lampe. Il se forme de l'hydrochlorate d'ammoniaque qui se dépose, de l'éther hydrochlorique que l'on chasse par la distillation à 20 degrés, et enfin de l'uréthane (éther carbamique). Cette dernière substance peut se distiller sans altération. Lorsqu'on a chauffé progressivement le produit de la réaction, l'éther carbamique se montre sous forme de larges cristaux blancs et feuilletés qui se condensent dans le col de la cornue. Cet éther bout à 180 degrés, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. M. Wurtz s'est assuré de son identité avec l'uréthane par l'analyse élémentaire et par la détermination de sa densité de vapeur.

Sa formule, interprétée comme éther carbonique, doit se disposer de la manière suivante :

$$C^2O^3, AzH^2 + C^4H^5O.$$

260. — Action de l'acide cyanique sur l'alcool et l'aldéhyde; par MM. Woehler et Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 291). — **Action de l'acide cyanique sur l'alcool amylique;** par M. Schlieper (*ibid.*, t. LIX, p. 23).

Il y a quinze ans, MM. Woehler et Liebig ont décrit, sous le nom d'éther cyanique, un corps qui se forme instantanément, quand on fait passer dans l'alcool des vapeurs d'acide cyanique. La formule de cet éther présentait une anomalie remarquable, car il fallait y admettre 2 molécules d'acide cyanique $2(C^2AzO)$, 1 molécule

d'éther C^4H^5O et 3 molécules d'eau 3HO : les auteurs de cette découverte avaient aussi reconnu de suite que lorsqu'on traitait le produit par l'eau de baryte, il fournissait un sel qui ne se comportait, ni comme le cyanate, ni comme le cyanurate de baryte. Ils viennent de trouver que la combinaison $C^8Az^2H^8O^6$, ainsi obtenue, constitue un éther simple, dans lequel existe un acide particulier qu'ils nomment *allophanique*. On a la formule de cet acide nouveau en retranchant de la somme précédente une molécule d'éther.

Éther allophanique...	$C^8Az^2H^8O^6$	
—	$C^4 \quad H^5O$	éther.
Reste.....	$C^4Az^2H^3O^5$	acide allophanique combiné.

L'allophanate de baryte a pour formule :

$$C^4Az^2H^3O^5, BaO.$$

M. Schlieper a fait agir de son côté la vapeur d'acide cyanique sur l'alcool amylique, et en a obtenu un éther qu'il nomme cyanurate amylique, mais qui est évidemment de l'allophanate amylique.

En prenant la formule indiquée par M. Schlieper, on arrive à représenter la combinaison qu'il a obtenue par :

$$C^4Az^2H^3O^5, C^{10}H^{11}O.$$
allophanate amylique.

L'acide allophanique combiné contient 2 molécules d'acide cyanique $2(C^2AzO)$ et 3 molécules d'eau.

En ajoutant une molécule d'eau à l'acide allophanique, on trouve qu'il se représente très-exactement par de l'acide carbonique et de l'urée.

$$C^4Az^2H^3O^5, HO = C^2O^4, + C^2Az^2H^4O^2.$$
acide allophanique.

Il est très-probable que l'urée s'unit aux acides de la même manière que l'ammoniaque pour former une combinaison intime : l'acide allophanique serait, de ce point de vue, un acide correspondant à l'acide carbamique C^2O^3, AzH^2 ; l'urée perdant 1 équivalent d'hydrogène par son union à l'acide carbonique, constituerait l'acide allophanique combiné. On aurait :

$$C^2O^4 + C^2Az^2H^4O^2 = C^2O^3, C^2Az^2H^3O^2 + HO.$$
acide allophanique.

On verra que cette disposition rationnelle se continue pour toutes les réactions de l'acide allophanique. Ce mode de combinaison de l'urée fait pressentir d'autres composés analogues, et toute une simplification de formules complexes.

MM. Woehler et Liebig ont obtenu, en remplaçant l'alcool par l'aldéhyde, une combinaison qui rentre évidemment dans le même système, et que l'on doit se figurer comme l'union intime de l'acide cyanique et de l'urée avec l'aldéhyde.

Ce groupement composé possédant une réaction acide, MM. Woehler et Liebig l'ont nommé *acide trigénique.*

Voici maintenant des détails sur les faits qui précèdent :

Allophanate de baryte :

$$C^4Az^2H^3O^5, BaO.$$

Ce sel se produit quand on dissout dans l'eau de baryte la combinaison éthérique. Il se dépose peu à peu en agrégation de cristaux durs sous la forme de chou-fleur, et il reste dans la liqueur de l'alcool que l'on peut séparer.

La meilleure méthode de préparation est de broyer l'éther avec de l'eau de baryte et un hydrate cristallisé de la même base; l'éther se dissout complétement, et l'excès d'hydrate de baryte reste indissous. Il ne faut pas chauffer.

La liqueur est filtrée, puis laissée plusieurs jours en vase clos. Peu à peu le sel de baryte se dépose en agrégats ronds et transparents de petits cristaux, et aussi sous la forme de croûtes cristallines cohérentes. On détache les cristaux, sous la liqueur même ; on transvase promptement; on lave les cristaux plusieurs fois avec un peu d'eau froide, et les laisse dessécher à la température ordinaire sur le papier.

Ce sel a la réaction alcaline et se redissout complétement dans l'eau bien qu'avec difficulté. A chaud, la solution se trouble même au-dessous de 60 degrés, et toute la baryte se sépare à l'état de carbonate. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique avec effervescence, et il ne reste dans la liqueur que de l'urée pure.

Chauffé seul dans une cornue, ce sel dégage, sans la moindre trace d'eau, une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, et se transforme en cyanate neutre de baryte.

Quand on l'arrose avec un acide, il dégage de l'acide carbonique

avec effervescence et sans répandre la plus légère odeur d'acide cyanique. La solution qui se produit ne contient pas trace d'ammoniaque, mais bien de l'urée. Ce sel est décomposé de la même manière, mais plus lentement, par le gaz acide carbonique.

Par son mélange avec une solution de carbonate d'ammoniaque on n'obtient que du carbonate de baryte et de l'urée.

La solution de ce sel de baryte n'est pas précipitée par le nitrate neutre d'argent ni l'acétate neutre de plomb. Néanmoins au bout d'une demi-heure, ce dernier commence à agir; il se dépose un précipité blanc pesant, qui est du carbonate de plomb pur.

Quand on broie le sel de baryte à la température ordinaire avec une solution de sulfate de soude en quantité insuffisante, pour une décomposition complète, il se forme de l'allophanate de soude et par une addition d'alcool on l'obtient en petits prismes cristallisés. La solution de ce dernier sel est alcaline et n'est pas précipitée par le chlorure de barium; mais si l'on chauffe, ce chlorure forme à l'instant du carbonate de baryte. En évaporant dans le vide, on obtient le sel de soude amorphe, gélatineux, avec un reflet bleu chatoyant.

En évaporant seulement à 40 ou 50 degrés, il reste un mélange du sel non altéré, de carbonate de soude et d'urée; ce dernier corps peut être extrait par l'alcool. Si on mêle de l'acide nitrique à la solution du sel de soude, il se dégage de l'acide carbonique et bientôt après se forment de brillantes écailles de nitrate d'urée.

On peut aussi obtenir en cristaux les sels de soude et de potasse en traitant l'éther cyanique par une solution alcoolique d'hydrate de potasse ou de soude. Celui de potasse se dépose promptement en petites feuilles et a la plus grande ressemblance avec le chlorate de potasse. Le sel de chaux cristallise également, et il est peu soluble. On l'obtient par une solution d'éther cyanique dans l'eau de chaux, que l'on abandonne en vase clos.

Acide trigénique cristallisé:

$C^8Az^3H^6O^3$, HO.

On obtient l'acide trigénique en conduisant de la vapeur d'acide cyanique sur l'aldéhyde anhydre. On place dans l'eau froide le vase contenant l'aldéhyde et l'on n'agit que sur quelques grammes pour n'avoir point d'explosion à craindre. Si l'on vient à chauffer, il arrive un moment où la liqueur dégageant de l'acide carbonique, entre

dans une vive effervescence et se change en une masse écumeuse qui remplit tout le vase. Quand l'aldéhyde a été refroidie dans la glace, elle se mélange à l'acide sans agir sur lui, et la réaction ne commence que quand le mélange est ramené à la température atmosphérique; le dégagement d'acide carbonique peut durer fort longtemps. Le produit est une masse molle, jaunâtre, dans laquelle il se forme peu à peu une croûte cristalline. Outre l'acide trigénique, cette masse contient de la cyamélide, de l'aldéhyde ammoniacale et peut-être encore quelque autre produit accessoire.

On dissout cette masse dans l'acide hydrochlorique modérément concentré, on entretient l'ébullition tant qu'il s'exhale des vapeurs d'aldéhyde et l'on filtre à chaud.

L'acide trigénique cristallise en petits prismes étoilés. La réaction et la saveur acides sont faibles; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Chauffé, il fond mais se décompose et noircit en dégageant une vapeur dont l'odeur rappelle la quinoléine et dont la réaction est alcaline. Du reste, les auteurs se sont convaincus que c'est réellement de la quinoléine (leucol) qui se forme ici, si petite que soit la quantité d'acide trigénique que l'on chauffe.

Jusqu'à présent MM. Woehler et Liebig ne se sont encore occupés que du sel d'argent. Une solution de l'acide n'est pas précipitée par le nitrate neutre d'argent; mais si l'on y ajoute peu à peu de l'ammoniaque affaiblie, il se sépare du trigénate d'argent sous forme de poudre blanche, qui se présente au microscope en agrégations cristallines de boules transparentes.

Ce précipité ne contient pas d'ammoniaque; à la lumière il devient violet. Il est soluble dans l'eau chaude et se dépose de nouveau sous la même forme. Entre 120 et 130 degrés il perd de l'eau; un peu au-dessus de 160 degrés il fond et noircit aussitôt en exhalant des vapeurs qui sentent la quinoléine.

Le trigénate d'argent desséché à 160 degrés doit se représenter d'après la proportion d'argent métallique, par :

$$C^8Az^3H^6O^3, AgO.$$

L'analyse de l'acide ne laisse aucun doute sur la formule :

$$C^8Az^3H^6O^3, HO.$$

En ajoutant une molécule d'acide cyanique, une molécule d'urée et

une molécule d'aldéhyde, on obtient précisément la somme élémentaire qui représente la composition de l'acide trigénique :

Acide cyanique.....	C^2AzO
Urée.....	$C^2Az^2H^4O^2$
Aldéhyde.....	$C^4 \quad H^3O$
Acide trigénique.....	$C^8Az^3H^6O^3, HO$

Allophanate amylique :

$$C^4Az^2H^3O^5, C^{10}H^{11}O.$$

On obtient cet éther en dirigeant des vapeurs d'acide cyanique dans l'huile de pommes de terre. Au bout de quelque temps il se dépose des cristaux, et si on laisse alors refroidir, la liqueur se prend en une bouillie presque solide. Cette masse n'est autre que l'éther. On la traite par l'eau bouillante, on filtre à chaud et les cristaux se produisent par le refroidissement.

Ils furent séchés à 100 degrés. L'analyse ne laisse aucun doute sur la formule indiquée plus haut.

Cet éther prend la forme d'écailles volumineuses, d'un blanc de neige. Il est gras au toucher et n'a ni saveur ni odeur ; il a physiquement beaucoup de ressemblance avec la leucine, dont il se distingue, du reste, en ce qu'il est soluble dans l'éther. Il est insoluble dans l'eau froide, mais non dans l'eau chaude ; cette solution chaude saturée se recouvre aussitôt d'une pellicule chatoyante ; elle ne réagit pas sur les couleurs végétales et n'est pas précipitée par les sels métalliques. Par le refroidissement, la combinaison se dépose de nouveau en gros agrégats d'aiguilles très-fines. Dans l'alcool, l'allophanate amylique est aussi facilement soluble que dans l'éther. L'eau précipite la solution alcoolique ; à chaud, les alcalis en séparent facilement l'huile de pommes de terre ; l'ammoniaque, l'acide nitrique, le chlore, le brome, et l'hydrogène sulfuré n'exercent aucune influence.

Chauffée modérément, cette combinaison fond et se sublime inaltérée ; néanmoins le point de décomposition est très-près de celui de fusion. Chauffée à plus de 100 degrés, la masse fondue bout et dégage une grande quantité d'alcool amylique, en laissant un résidu cristallin et blanc qui consiste en acide cyanurique.

261. — Sur le sulfocyanure éthylique; par M. Loewig (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 101).

M. Lœwig a préparé, de son côté, le sulfocyanure éthylique; il sature d'éther hydrochlorique une solution alcoolique concentrée de sulfocyanure de potassium. Il se fait du chlorure de potassium, en même temps que de l'éther sulfocyanique, mais la réaction n'est pas instantanée : la lumière l'accélère notablement. Lorsque le chlorure de potassium s'est précipité on mélange le liquide à son volume d'eau, puis on distille ; ce produit de la distillation est versé dans un volume double d'éther, et l'on introduit dans le mélange assez d'eau pour former une couche éthérée qui nage à la surface, et retient le sulfocyanure éthylique. On redistille cette portion éthérée : les derniers produits sont recueillis à part, mélangés à l'eau et distillés une dernière fois. Le sulfocyanure éthylique nage alors à la surface de l'eau. On le déshydrate par le chlorure de calcium, et après plusieurs jours de contact, on décante et distille.

La composition, constatée par M. Lœwig, établit, comme celle trouvée par M. Cahours, la formule

$$C^4H^5S, C^2AzS.$$

Cet éther, mélangé à une solution alcoolique de sulfure de potassium, donne de l'éther hydrosulfurique et du sulfocyanure de potassium.

La solution alcoolique d'éther sulfocyanique ne donne aucun précipité avec les sels métalliques.

262. — Action de l'iode sur le xanthate de potasse; par M. P. Desains (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 1089).

En étudiant l'action de l'iode sur le xanthate de potasse dissous dans l'alcool, M. Zeise a découvert l'éther sulfocarbonique

$$CS^2, C^4H^5O.$$

M. P. Desains a reconnu que le produit immédiat de cette réaction était un corps parfaitement cristallisable, qui se représente par $C^2S^4, C^4H^5O^2$. Ce composé curieux qui introduit un terme nouveau dans la série éthylique se représente, on le voit, par du sulfure de

carbone et une molécule d'éther unie à une molécule d'oxygène. Cette combinaison est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se décompose vers 160 degrés, en laissant distiller l'éther sulfocarbonique.

En traitant par l'iode les sulfocarbonates éthylique et amylique de potasse, on obtient des produits analogues :

$$C^2S^4,\ C^2H^3O^2 \text{ et } C^2S^4, C^{10}H^{11}O^2.$$

Ainsi l'iode s'empare dans toutes ces réactions du potassium contenu dans la potasse, tandis que l'oxygène de celle-ci se porte sur le groupement organique.

263. — Examen chimique de l'acétate de cuivre ; par M. Roux (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 5).

On était loin de soupçonner que l'étude de l'acétate de cuivre pût donner lieu aux observations les plus délicates et les plus curieuses. M. Roux n'est pourtant pas sorti des circonstances chimiques les plus simples : l'action de la chaleur, celle de l'eau, celle de l'alcool, etc.

Action de la chaleur. — L'action de la chaleur à des températures fractionnées offre certainement des phénomènes aussi intéressants que la distillation des principes essentiellement organiques. Voici du moins ce qui se remarque dans la distillation de l'acétate de cuivre.

Le verdet, acétate neutre $C^4H^3O^3$, CuO, HO, bien desséché, ne perd rien à 100 degrés. A 110 degrés, une légère vapeur se condense sur les parois du tube ; elle augmente à 120 degrés et devient très-sensible à 130 degrés ; des gouttelettes nombreuses se déposent alors, et la déshydratation est en pleine marche à 140 degrés ; là s'arrête l'élimination de l'eau : elle est faible en acide ; son poids s'élève à 9,59 pour 100.

L'acétate neutre $C^4H^3O^3$, CuO,HO, renfermant 1 équivalent d'eau, dont le poids s'élève à 8,99, la déshydratation de ce sel est donc complète à 140 degrés.

L'excédant trouvé s'explique par la présence d'un peu d'acide acétique entraîné par l'eau ; la proportion de cet acide est minime et s'élève de 0,48 à 0,49 pour 100 de l'eau. A partir de 140 degrés, le sel éprouve dans la décomposition un temps d'arrêt ; la température

s'élève successivement à 180 degrés ; à 220 degrés, aucune perte ne devient appréciable. De 240 à 260 degrés, la chaleur élimine l'acide acétique, et le produit acide ruisselle sur les parois du tube.

A 270 degrés, le dégagement d'acide acétique continue ; mais en même temps apparaissent des vapeurs blanchâtres, abondantes, qui tapissent les côtés du tube, et forment des flocons blancs lanugineux parfaitement semblables à l'oxyde de zinc, *lana philosophica* des anciens chimistes, dont ils ont la blancheur, la souplesse et la légèreté.

La formation de ce produit est suivie d'un dégagement de gaz considérable ; de 290 à 330 degrés, l'acide acétique continue à distiller ; le produit blanc, entraîné par cet acide, se teint en bleu ; une partie, déposée sur les parois de la cornue, résiste à la température élevée, tandis qu'une autre partie, voisine du bain d'alliage, se détruit.

La décomposition est alors complète, les éléments organiques du sel sont entièrement éliminés ; il ne reste pour résidu qu'un produit brun rougeâtre, brûlant, quand il est encore chaud, au contact de l'air, et formé en grande partie de cuivre métallique.

La déshydratation préalable du sel fournit un moyen sûr de préparer l'acide acétique concentré. 297 grammes d'acétate neutre, placés dans une cornue chauffée au bain d'alliage à une température de 160 à 180 degrés, ont perdu 30 grammes d'eau faiblement acide, c'est-à-dire 10 pour 100 ; après cette élimination, la chaleur a été portée rapidement à 240 et 290 degrés, et, en dernier lieu, jusqu'à l'ébullition de l'alliage. L'acide, mélangé d'acétone et coloré en vert par le sel blanc qui s'est dissous en passant à l'état de bioxyde, est fortement concentré ; disposé au milieu d'un mélange réfrigérant, il se prend en une masse verdâtre, cristalline. Dans une expérience faite à une époque où la température extérieure était de 5 degrés, le liquide, condensé dans un ballon mis en communication avec la cornue, s'est congelé immédiatement en délutant l'appareil.

297 grammes de sel, préalablement chauffé de 160 à 180 degrés, ont donné 108 grammes d'acide solidifiable, c'est-à-dire 36 pour 100.

Pour priver ce liquide de l'acétone et du sel de cuivre qui le colore, on le distille à feu nu dans une cornue dont la tubulure est traversée par un tube de verre usé à l'émeri ; dans l'intérieur de ce

tube passe un thermomètre destiné à indiquer la température. L'ébullition, commencée à 112 degrés, s'élève successivement à 117, 119 et 120 degrés. A ce point, on change le récipient adapté à la cornue, et on obtient, en continuant la distillation, un acide parfaitement incolore, d'une odeur très-forte et agréable, se congelant à 5 degrés au-dessus de 0 degrés, bouillant à 120 degrés, et d'une densité de 1,063.

La congélation de ce corps offre un fait déjà bien des fois remarqué sur d'autres liquides, et digne cependant de quelque intérêt.

Au moment où elle s'opère, un thermomètre plongé dans le liquide accuse 15°,5, la température extérieure étant à 8 degrés, et celle du mélange réfrigérant à 0 degrés. Au bout de douze heures, longtemps après que la cristallisation s'était opérée, l'air extérieur étant à 5 degrés, la température de l'acide était encore 10°,5. De 108 grammes d'acide on a séparé 96 grammes d'acide cristallisable.

100 grammes d'acétate neutre de cuivre peuvent donc fournir un peu plus de 32 pour 100 d'acide solidifiable.

Un des produits les plus remarquables de la décomposition de l'acétate neutre de cuivre est sans contredit le sel blanc qui prend naissance de 260 à 270 degrés.

Le verdet et le vert-de-gris, chauffés à feu nu avec précaution, n'en ont fourni que des quantités très-minimes.

L'emploi du bain d'alliage, tout en indiquant l'époque de sa formation, n'a permis d'en préparer que de faibles proportions. On a vu qu'il se forme de 260 à 270 degrés; on doit, pour le séparer, éliminer par la distillation au-dessous de cette température la majeure partie de l'acide acétique, et donner ensuite un fort coup de feu. A la faveur de ces précautions, le sel se forme, se dépose sur les parois de la cornue, et n'est plus entraîné et dissous par l'acide qui, arrivant en abondance, l'aurait infailliblement fait disparaître.

Adet considérait ce produit comme du verdet non décomposé, qui avait perdu sa couleur par l'action du feu; plus tard, M. Vogel, voyant l'acétate de cuivre prendre au contact de l'acide sulfurique une teinte blanche, émit l'opinion que le sel blanc était de l'acétate de bioxyde de cuivre anhydre ou privé d'eau. Aujourd'hui, ce composé passe pour être de l'acétate de protoxyde : il possède, en effet, la plupart des réactions des sels de protoxyde de cuivre. Au contact de l'air humide, il s'altère et prend une teinte

d'un gris bleuâtre ; sa légèreté est extrême. Une cornue de 300 grammes, tapissée de ce sel, n'en fournit guère que 2 ou 3 décigrammes. Placé sous une cloche contenant de l'acide sulfurique, son poids ne change pas sensiblement au bout de vingt-quatre heures. Dans deux expériences faites sur 3 décigrammes de ce corps, l'augmentation n'est pas allée au-dessus de 4 milligrammes. L'eau en sépare une poudre jaune ; la potasse, un précipité de même couleur ; l'alcool et l'éther, un composé jaunâtre de même nature, qui paraît être de l'hydrate de protoxyde de cuivre.

En soumettant à une haute température et dans un creuset de terre le résidu de la distillation de l'acétate de cuivre, on obtient une certaine proportion d'un produit blanc qui paraît avoir la plus grande ressemblance avec l'acétate blanc de première formation ; mais la chaleur à laquelle il a été soumis lui a donné des propriétés nouvelles. Il est inaltérable à l'air, et s'attaque à peine dans l'eau. Ne serait-il pas de ce corps comme de quelques autres qui, avec la même composition, présentent, suivant les circonstances de leur production, les propriétés chimiques les plus différentes? Il suffirait de citer certains carbures d'hydrogène pour prouver que cette opinion est moins hypothétique qu'elle ne paraît au premier abord.

La formation du sel blanc est accompagnée d'un dégagement considérable de gaz. De 100 à 160 degrés, le dégagement est nul ; la dépression du mercure est due en entier à un peu de vapeur d'eau provenant de la déshydratation ; de 160 à 250 degrés, le mercure baisse à peine ; de 250 à 290 degrés, les gaz se séparent en grande quantité, et l'action se termine à 310 degrés.

Ces gaz sont composés d'acide carbonique et de gaz combustible.

Action de l'eau. — L'eau dissout l'acétate neutre de cuivre sans présenter aucune circonstance remarquable. La dissolution, chauffée pendant quelque temps, ne tarde pas à éprouver une décomposition ; de l'acide acétique se dégage, et il se forme à la surface un composé gris bleuâtre, léger, très-divisé, qui, sous forme d'une pellicule épaisse, y persiste jusqu'à ce que le mouvement d'ébullition l'écarte sur les bords du vase, où elle prend de l'épaisseur et de la cohérence. En même temps que ce produit se sépare, il se précipite au fond du vase un sel grenu, bleu, offrant la même composition que le premier. En continuant l'action de la chaleur, le sel déposé ne tarde pas à s'altérer ; il brunit et devient de plus en plus

basique. Le liquide d'où il est séparé donne par le refroidissement des cristaux rhomboïdaux de verdet.

Ces deux composés, qui sont tout à fait identiques, s'offrent au microscope sous la forme d'un amas d'aiguilles très-fines. Ils ont une saveur styptique. Soumis à l'action du calorique, ils éprouvent la même perte : elle s'élève, de 100 à 160 degrés, à 9,05 pour 100, c'est-à-dire 2 équivalents d'eau ; de 210 à 260 degrés, l'acide acétique se dégage ; de 260 à 270 degrés l'acétate de protoxyde se produit ; enfin de 270 à 350 degrés, la décomposition s'achève ; l'expérience terminée, les sels ont perdu 41,48 pour 100.

L'eau n'en dissout qu'une faible proportion. L'alcool concentré les transforme en sel basique.

La formule de ce sel s'accorde avec :

$$C^4H^3O^3, HO + (CuO)^3, HO.$$

Ce sel diffère de celui que M. Berzelius signale dans la décomposition du vert-de-gris. Ce dernier contiendrait, en effet, 64,6 pour 100 d'oxyde, tandis que les expériences de M. Roux ne lui ont jamais donné plus de 62,25 pour 100. Le calcul indique 63,15.

La proportion d'oxyde de cuivre, moindre dans l'expérience, vient sans doute de l'interposition de quelques millièmes d'acétate neutre, fait dont plusieurs sels offrent déjà des exemples.

Action de l'alcool. — Traité par l'alcool à 34 degrés, à la température de l'ébullition, l'acétate neutre de cuivre offre une réaction assez intéressante. En présence de 5 ou 6 fois son poids de ce liquide, le sel perd de l'acide acétique; un composé bleu très-divisé, volumineux, apparaît au milieu de la liqueur; il augmente peu à peu, et finit par former une masse épaisse dans laquelle apparaissent encore quelques instants des traces de verdet qui ne tardent pas à éprouver la même modification. Au bout de quelques minutes, l'action est complète, la liqueur moins épaisse et la transformation opérée. On jette le sel sur une toile, on l'exprime, on le lave à froid avec de l'alcool jusqu'à ce que le liquide sorte incolore et n'offre plus aux réactifs la présence du cuivre; les lavages terminés, on opère la dessiccation entre des feuilles de papier gris et au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sel est d'un beau bleu ; sa finesse et sa légèreté sont extrêmes. Le microscope constate l'analogie de forme la plus complète avec le sel triatomique séparé d'une dissolution aqueuse de verdet

portée à l'ébullition ; et l'analyse confirme pleinement cette analogie, de sorte que l'eau et l'alcool donnent naissance au même sel :

$$C^4H^3O^3, HO, (CuO)^3, HO.$$

Acétate surbasique. — L'alcool après avoir séparé le sel bleu, réagit sur lui à la faveur d'une ébullition prolongée au bain-marie. Le produit se colore de plus en plus, brunit et finit par devenir parfaitement homogène.

Ce sel basique est d'un brun rougeâtre, pesant, inodore ; les lavages prolongés à l'alcool ne l'atteignent pas ; il offre donc une stabilité qui autorise à le considérer comme un produit bien déterminé.

Une chaleur de 100 à 180 degrés en élimine deux équivalents d'eau ; de 180 à 210 degrés, il n'éprouve aucune perte ; enfin de 210 à 260 degrés, se dégage de l'acide acétique. Le sel perd de 100 à 260 degrés, 7,91 pour 100.

Cet acétate brun doit être représenté par :

$$C^4H^3O^3,3HO + (CuO)^{24}$$

de 100 à 180, il devient $C^4H^3O^3, HO + (CuO)^{24}$.

Action des acides. — L'acide acétique n'offre pas une action bien remarquable avec l'acétate neutre. Cependant en chauffant ce sel à 160 degrés, et le traitant à chaud par de l'acide bouillant à 119 ou à 120 degrés, la solution dépose par le refroidissement de nombreux cristaux verdâtres moins basiques que l'acétate neutre et dont l'instabilité est extrême ; ils perdent de l'acide acétique au contact de l'air, et deviennent de plus en plus riches en oxyde.

Les anciens chimistes avaient étudié l'action de l'acide sulfurique sur l'acétate neutre de cuivre. Adet s'assura que l'acide acétique éliminé lors de ce contact était de même nature que celui obtenu par les autres procédés. Plus tard, M. Vogel, en faisant séjourner du verdet dans de l'acide sulfurique concentré, reconnut la formation d'un composé blanc qu'il prit pour de l'acétate de bioxyde anhydre.

M. Roux a reconnu que ce produit blanc était uniquement composé de sulfate de cuivre, faiblement hydraté et retenant environ 0,5 pour 100 d'acide acétique.

En distillant un mélange d'acétate de cuivre et d'acide sulfurique,

on obtient au commencement de l'acide acétique cristallisable; mais à mesure qu'on avance dans la distillation, l'acide s'affaiblit.

En définitive, les recherches de M. Roux ont mis hors de doute l'existence des combinaisons suivantes.

1° Le verdet ou acétate neutre,	$C^4H^3O^3$, CuO, HO
à 140°,	$C^4H^3O^3$, CuO
2° L'acétate triatomique,	$C^4H^3O^3$, HO $(CuO)^3$ HO
à 160°,	$C^4H^3O^3$, $(CuO)^3$
3° L'acétate surbasique,	$C^4H^3O^3$, HO + $(CuO)^{24}$, 2HO
à 180°,	$C^4H^3O^3$, HO + $(CuO)^{24}$.

Il existe en outre une circonstance très-remarquable de la distillation de l'acétate neutre, sur laquelle M. Roux ne peut manquer de revenir. Lorsque l'acétate anhydre $C^4H^3O^3$, CuO est chauffé à 240 degrés, il fournit quelque temps de l'acide acétique concentré, sans aucun dégagement de gaz. Il est nécessaire dès lors qu'il se produise, entre les éléments restants de l'acétate anhydre, une disposition particulière qui n'a été observée jusqu'ici dans aucun sel anhydre. Il faut en d'autres termes qu'il se fasse une déshydratation aux dépens même de $C^4H^3O^3$, CuO.

264. — Présence du sucre dans l'acide acétique; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 354).

Certains vinaigres paraissent contenir des quantités sensibles de sucre : M. Wittstein en a retiré jusqu'à 2 onces de 12 litres de vinaigre. Cette séparation se fait sans difficulté par une simple distillation. On comprend toute l'influence que la présence du sucre pourrait exercer sur plusieurs réactions, sur la formation, par exemple, de l'acétate de potasse qui se colorerait fortement en brun.

265. — Sur la matière pyrogénée qui accompagne l'acétone; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 277).

La formation de l'acétone dans la distillation sèche de l'acétate de chaux s'accompagne d'une matière huileuse beaucoup moins volatile, que M. Robert Kane a désignée sous le nom de *dumasine :* $C^{10}H^8O$. Comme ce dernier chimiste s'est servi d'un acétate de chaux qui provenait d'un vinaigre de bois, il est possible que cette origine, ainsi qu'il le remarque d'ailleurs, ait contribué à la production de cette substance.

M. Heintz ayant eu à sa disposition 1 once environ d'une matière huileuse qu'on avait séparée de l'acétone, rechercha si elle avait la composition assignée par M. Kane à la dumasine.

L'acétone d'où on l'avait extraite provenait elle-même de la distillation sèche de 2 parties d'acétate de plomb et 1 partie de chaux. La matière huileuse était brunâtre, assez claire, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. M. Heintz la purifia en l'agitant plusieurs fois avec l'eau, elle fut ensuite séchée sur du chlorure de potassium fondu, puis mise en ébullition quelques minutes à l'air pour éliminer l'acétone qui aurait pu rester.

Une distillation fractionnée montra que l'ébullition s'établissait de 120 à 130 degrés et montait peu à peu jusqu'à 300 degrés. Il resta dans la cornue une masse épaisse et noirâtre.

Les deux premières portions du produit fractionné furent soumises à une nouvelle distillation et leur analyse ne laisse aucun doute sur leur formule :

$$C^6H^5O.$$

Cette composition est précisément celle de la combinaison que M. Kane a désignée sous le nom d'éther mésytique et qu'il fait dériver de l'acétone, comme l'éther sulfurique de l'alcool.

$C^6H^6O^2—HO =$	C^6H^5O
acétone ou alcool mésytique	éther mésytique.

M. Heintz fait remarquer que l'odeur, la solubilité, le point d'ébullition, le mode de combustion, en un mot, l'ensemble des propriétés déterminées jusqu'ici autorise le rapprochement.

Les derniers produits de la distillation ont fourni une proportion croissante de carbone, mais sans se rapprocher jamais de la composition de la dumasine.

266. — Sur les biformiates de potasse et de soude ; par M. Bineau (*L'Institut*, N° 665, p. 326).

L'acide formique produit avec la potasse et la soude des bisels aussi bien que l'acide acétique.

Le *biformiate de potasse* cristallise facilement sous forme d'aiguilles ; il n'a pas d'odeur, possède une saveur fortement acide,

tombe rapidement en déliquescence à l'air et se dissout abondamment dans l'acide formique, dans l'alcool et dans l'eau.

La dissolution aqueuse de ce sel, surtout lorsqu'elle est très-étendue, abandonne une portion de l'acide par l'évaporation au bain-marie; on l'obtient en dissolvant du formiate de potasse neutre dans l'acide formique très-concentré et chaud.

M. Bineau représente ce sel par

$$C^2HO^3, KO + C^2HO^3, HO.$$

Biformiate de soude. — On dissout le formiate neutre de soude dans l'acide formique concentré et l'on fait évaporer dans le vide, on obtient ainsi des cristaux confus d'une déliquescence extrême; l'eau le décompose aussi bien que le formiate de potasse. Il suffit même d'après l'auteur d'en exprimer les cristaux pour enlever une partie de l'acide et les faire effleurir; sa formule est :

$$C^2HO^3, NaO + C^2HO^3, HO.$$

267. — Observations sur la nature de l'acide lampique; par M. Connell (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 353).

L'éther s'oxyde sous l'influence du platine en formant un produit acide complexe, dans lequel on avait primitivement distingué un acide lampique. L'auteur reprend les faits relatifs à la nature de cet acide, mais il se borne à les discuter sans ajouter aucune recherche propre qui puisse donner une solution expérimentale.

268. — Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle; par M. Auguste Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 821).

Lorsqu'on fait agir de l'iode en poudre fine sur le sulfocarbométhylate de potasse dissous dans l'esprit de bois, il se sépare du soufre et de l'iodure de potassium, en même temps qu'il se dégage un gaz formé, pour la plus grande partie, d'oxyde de carbone. En versant de l'eau sur le mélange, il se sépare une huile brune pesante, retenant en dissolution du soufre qu'elle abandonne bientôt sous forme de cristaux très-nets. Cette huile purifiée par des lavages à l'eau pure, et par une ou deux rectifications, possède une composition telle qu'on peut la représenter par la formule :

$$C^3H^3S^2O = CS^2, C^2H^3O.$$

C'est dans la série du méthylène un composé analogue à celui qui a été préparé par M. Zeise pour l'alcool éthylique.

La densité de vapeur de ce produit, déterminée par l'expérience, a conduit au nombre 4,266. Le calcul donnerait 4,234, en supposant que sa molécule représentât deux volumes de vapeur; il offre donc un groupement moléculaire tout semblable à celui de l'éther carbonique.

Purifié, le sulfocarbonate d'oxyde de méthyle est liquide, très-mobile, légèrement jaunâtre. Son odeur, très-forte et très-tenace, présente quelque chose d'aromatique. Sa densité est de 1,143 à 15 degrés; il bout vers 170 à 172 degrés, et distille sans altération. Sa vapeur s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme claire et lumineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux. Mis en présence d'une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose en donnant naissance à du mercaptan méthylique qui reste dissous, et à du carbonate de potasse qui se précipite.

Le chlore l'attaque vivement, même à la lumière diffuse, en donnant un produit cristallisé qui disparaît dans un excès de chlore, en se transformant en une substance liquide.

L'existence d'une combinaison d'oxyde de méthyle et de sulfure de carbone une fois bien constatée, M. Cahours tenta de produire la combinaison du sulfure de méthyle avec le même corps. Il y est parvenu facilement en chauffant dans un appareil distillatoire un mélange de dissolutions concentrées de sulfométhylate de chaux et de sulfocarbonate de sulfure de potassium; il se condense alors dans le récipient une liqueur aqueuse, au fond de laquelle se dépose une huile jaune très-pesante. Celle-ci, bien lavée à l'eau, puis séchée sur du chlorure de calcium, ne présente pas un point d'ébullition constant. Si l'on met à part la portion qui distille vers 200 degrés, et qui est la plus abondante, puis qu'on la purifie par plusieurs distillations, on obtient finalement un produit donnant à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule :

$$C^3H^3S^3 = CS^2, C^2H^3S.$$

La densité de sa vapeur, déterminée par expérience, a conduit au nombre 4,652. Le calcul donnerait 4,785, en supposant que sa molécule fournisse deux volumes de vapeur, comme la combinaison précédente.

Le sulfocarbonate de sulfure de méthyle est un liquide jaune d'une odeur forte et pénétrante. Il se dissout à peine dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Sa densité est de 1,159 à 18 degrés. Il bout vers 200 à 205 degrés.

Le chlore et le brome l'attaquent avec énergie; ce dernier produit une substance cristallisée, présentant l'aspect du bichromate de potasse. Sa composition s'exprime par la formule :

$$CS^2, C^2H^2BrS$$

qui ne diffère de celle du sulfocarbonate de sulfure de méthyle qu'en ce que 1 équivalent de brome est venu prendre la place de 1 équivalent d'hydrogène.

L'acide nitrique l'attaque vivement avec dégagement de vapeurs rutilantes.

269. — Recherches sur les éthers méthyliques perchlorés; par M. A. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 1070).

Cette note comprend l'examen de l'oxalate et du formiate méthyliques perchlorés : leur production est facile; il suffit de placer les éthers bien purs et bien secs dans des flacons remplis de chlore desséché, puis d'exposer ces derniers à la radiation solaire directe. Dans les premiers moments, l'attaque est excessivement vive, mais elle se ralentit à mesure que la chloruration fait des progrès; on reconnaît que l'opération est terminée lorsque, après une exposition de plusieurs jours à un soleil assez vif, la teinte de l'atmosphère du flacon ne s'affaiblit plus.

Préparé par ce procédé l'éther oxalométhylique perchloré se présente sous la forme de lames blanches nacrées qui possèdent beaucoup d'éclat; son odeur est très-forte et rappelle celle du phosgène. Chauffé dans une cornue, il se décompose partiellement, tandis qu'une autre partie passe intacte à la distillation. L'analyse de ce produit conduit à la formule :

$$C^4Cl^3O^4 = C^2O^3, C^2Cl^3O.$$

Tous les liquides l'altèrent profondément; il serait donc impossible de le faire cristalliser au moyen d'un dissolvant. L'alcool donne naissance, par sa réaction sur ce produit, à de l'éther oxalique

et à de l'éther chlorocarbonique. L'esprit de bois et l'huile de pommes de terre se comportent d'une manière toute semblable.

Le gaz ammoniac sec développe beaucoup de chaleur et produit du sel ammoniac et de la carbamide; il se forme en même temps une matière brune, analogue au paracyanogène. Une dissolution concentrée de potasse caustique le détruit rapidement en oxalate, carbonate et chlorure. A une température de 350 degrés environ, il se décompose entièrement en donnant une quantité considérable de phosgène et de l'oxyde de carbone.

Le formiate de méthylène perchloré se présente sous la forme d'un liquide incolore limpide, d'une densité de 1,724 à 10 degrés. Son odeur forte et piquante se rapproche de celle du phosgène. Si l'on dirige sa vapeur à travers un tube chauffé à 340 ou 350 degrés, il se détruit presque entièrement en se transformant en phosgène, qui présente la même composition que lui, mais qui a un équivalent moitié moindre.

L'alcool, l'esprit de bois et l'huile de pommes de terre l'altèrent; avec l'alcool, il se produit de l'éther chlorocarbonique; avec ses congénères, il se forme des composés analogues.

Une dissolution de potasse, même concentrée, l'attaque avec une extrême lenteur.

L'ammoniaque liquide agit très-vivement sur le formiate de méthylène perchloré, et donne naissance à une matière nacrée d'une blancheur éclatante, qui possède la composition et la propriété de la chloracétamide : il se forme en même temps du sel ammoniac.

Le formiate de méthylène perchloré donne à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule :

$$C^4Cl^4O^4 = C^2ClO^3,\ C^2Cl^3O.$$

270. — Sur l'huile de pommes de terre; par M. G. B. Trautwein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 1).

L'auteur cherche à préparer l'acide valérianique à l'aide de l'huile de pommes de terre. Il a trouvé, après divers essais, que le mieux est de prendre 1 partie d'huile de pommes de terre, 7 d'acide sulfurique, 3 de bichromate de potasse et une quantité d'eau égale à celle de l'acide sulfurique.

L'acide valérianique ainsi préparé est entièrement identique avec celui de la valériane.

M. Trautwein rapporte en outre les réactions de l'alcool amylique, de son aldéhyde, de son éther et de l'acide valérianique sur le phosphore, le soufre, l'iode, l'ambre, le copal, la gomme laque, le caoutchouc, la résine de gaïac, le sang-dragon, le jalap et le baume du Pérou. Mais ces réactions n'offrent aucun résultat que nous puissions consigner.

271.—Note sur la préparation du valérianate de zinc; par M. Lefort (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 194).

L'essence de valériane s'oxyde au contact de l'air en donnant de l'acide valérianique, mais cette action est d'une lenteur extrême. M. Lefort a essayé de la rendre rapide en employant différents agents d'oxydation; ses essais avaient pour but de retirer le plus promptement possible de la racine de valériane tout l'acide valérianique que l'on peut obtenir.

Il s'est arrêté aux proportions suivantes :

Racine de valériane.....	1	kilogramme.
Eau.....	5	
Acide sulfurique.....	100	grammes.
Bichromate de potasse.....	60	grammes.

On fait macérer pendant vingt-quatre heures environ la valériane grossièrement pulvérisée, l'eau, l'acide sulfurique et le bichromate de potasse dans la cucurbite d'un alambic; puis on distille. On reverse dans la cucurbite le premier quart de l'eau qui a distillé comme contenant encore une notable quantité d'essence de valériane.

Le produit de la distillation est ensuite mis dans une capsule de porcelaine ou un matras de verre avec un excès d'hydrocarbonate de zinc privé d'oxyde de fer. On laisse digérer pendant deux ou trois heures sur un bain de sable chauffé à 90 degrés.

La liqueur filtrée à chaud est évaporée à feu nu jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un demi-litre de liquide; on continue l'évaporation jusqu'à siccité sur des assiettes à la chaleur de l'étuve.

Par ce procédé, M. Lefort a obtenu, à trois reprises différentes, 17, 18 et 18 grammes et demi de valérianate de zinc pour 1 kilogramme de racine.

Il est important, lorsqu'on voudra faire servir la racine de valé-

riane à la préparation du valérianate de zinc, d'employer la racine fraîchement séchée; l'auteur a trouvé des différences notables dans le rendement en valérianate de zinc suivant qu'il se servait de racine ancienne ou de racine séchée depuis peu de temps. (Voir sur le même sujet *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 346, et 1846, p. 442).

272. — Procédé pour préparer l'acide valérianique; par MM. T. et H. Smith (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. XI, p. 16).

On fait bouillir la valériane pendant trois ou quatre heures dans un peu plus de son volume d'eau tenant en solution une once de carbonate de soude par livre de racine. On remplace l'eau à mesure qu'elle s'évapore ; au bout du temps indiqué, on passe la décoction, on soumet le résidu à la presse et le fait bouillir quelque temps avec une égale quantité d'eau ; on exprime de nouveau et on répète la décoction une troisième fois. Les liqueurs provenant de ces différentes opérations sont mélangées et reçoivent 4 centimètres cubes environ d'acide sulfurique concentré par livre de racine; on distille alors, et le produit acide est saturé par du carbonate de soude. Le valérianate de soude est ensuite décomposé comme de coutume. La distillation dure, dans ce procédé, six fois moins que quand on distille sur la racine même de valériane. On retire environ 5 grammes d'acide valérianique par chaque kilogramme de valériane.

273. — Note sur la falsification du valérianate de zinc; par MM. Larocque et Huraut (*Journal de Pharmacie*, 3e série, t. IX, p. 430).

Le valérianate de zinc du commerce est souvent mélangé de butyrate de zinc; pour découvrir cette fraude, les auteurs proposent de recourir à la réaction des acides butyrique et valérianique sur l'acétate de cuivre. L'acide butyrique forme immédiatement dans le sel de cuivre un précipité blanc bleuâtre, qui trouble fortement la liqueur, tandis que l'acide valérianique n'y produit d'abord aucun changement visible, mais donne naissance, par l'agitation, à des gouttelettes huileuses de valérianate de zinc anhydre qui persistent durant plusieurs minutes, et se convertissent, en s'hydratant, en une poudre cristalline d'un bleu verdâtre.

Lorsque les acides valérianique et butyrique sont mélangés, la réaction n'est pas aussi nette : le valérianate de cuivre se montre

d'abord en gouttelettes huileuses, mais si l'on agite avec une baguette de verre, on voit les parois du verre et le valérianate de cuivre se recouvrir de paillettes cristallines, d'un bleu pâle, qui consistent en butyrate de cuivre.

Voici comment les auteurs de cette note proposent d'extraire l'acide du sel de zinc à examiner :

On prend 3 ou 4 grammes du valérianate à essayer, on le délaye dans un peu d'eau, puis on l'introduit dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un petit ballon devant servir de récipient. On verse ensuite par la tubulure deux à trois fois le poids du sel, soumis à l'expérience, en acide sulfurique étendu de partie égale d'eau; on agite et on chauffe légèrement en ayant soin d'éviter autant que possible les soubresauts. Bientôt il passe dans le récipient un liquide formé de presque tout l'acide du sel employé et d'un peu d'eau. C'est ce liquide qui sert ensuite à déterminer, au moyen du réactif indiqué plus haut, la nature du produit sur lequel on a opéré.

Il convient de ne pas pousser trop loin la distillation et de ne recueillir au plus qu'un poids de liquide égal à celui du valérianate employé.

274. — Présence des acides valérianique et acétique dans l'eau d'un puits ; par M. Larocque (*Journal de Chimie et de Pharmacie*, t. X, p. 103).

En analysant les eaux de deux puits qui se trouvaient au voisinage d'une fabrication d'alcool, M. Larocque en a extrait des quantités notables d'acides valérianique et acétique. Cette eau laissait 5 grammes de résidu par litre, et les $\frac{2}{5}$ du résidu consistaient en matières organiques; c'est ce résidu qui, traité par l'acide sulfurique, a fourni les acides mentionnés.

L'auteur revient, dans la même note, sur les produits de fermentation retirés de la racine de guimauve, de l'oignon de lis et des semences de coing; l'acide qui se forme dans cette circonstance est bien de l'acide butyrique et non de l'acide valérianique.

275. — Combinaison benzoïque; par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 789).

M. Pelouze a remis à M. Laurent un produit cristallin obtenu en faisant réagir le chlore humide sur l'essence d'amandes amères. Ce

dernier chimiste en a fait l'analyse et lui a trouvé la même composition qu'à l'acide benzoïque : c'est un corps distinct néanmoins, car sa dissolution dans l'alcool faible se convertit en benzamide après un contact de vingt-quatre heures.

M. Laurent n'a pu reproduire la combinaison qui lui avait été fournie par M. Pelouze, et dans ses essais il n'a obtenu que du benzoate d'hydrure de benzoïle, il a confirmé la composition qu'il avait anciennement indiquée pour ce dernier corps :

$$C^{14}H^{5}O^{3}, HO, 3(C^{14}H^{6}O^{2}).$$

276. — Présence de l'acide lactique dans le résidu de la distillation des amandes amères ; par M. Winckler (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 42).

Lorsqu'on a distillé le tourteau d'amandes amères, on a pour résidu, dans la cucurbite, une liqueur acide qui doit ses propriétés à l'acide lactique. M. Winckler a retiré une demi-once de lactate de zinc très-pur, dans une distillation qui avait porté sur dix livres de tourteau.

277. — Recherches sur l'acide cinnamique et sur le cinnamène ; par M. E. Kopp (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1376).

L'acide cinnamique qui servit à ces recherches, fut extrait du baume du Pérou. A cet effet, un lait de chaux assez étendu d'eau ayant été porté à l'ébullition, on y fait couler peu à peu le baume du Pérou. On obtient ainsi du cinnamate de chaux soluble dans l'eau, en même temps que du résinate de chaux insoluble dans ce liquide, et auquel adhère énergiquement la cinnaméine. On épuise le magma jaune brunâtre à trois ou quatre reprises par l'eau bouillante. Les solutions filtrées déposent, par le refroidissement, du cinnamate calcique presque blanc, en masses cristallines assez légères, mais dont il est impossible de déterminer la forme cristalline. Le cinnamate calcique, décomposé par l'acide chlorhydrique, fournit de l'acide cinnamique à peu près pur. On peut le purifier complétement, soit en le distillant, soit en le transformant en sel ammoniacal qu'on filtre et qu'on décompose à chaud par l'acide hydrochlorique.

M. Kopp a trouvé que l'acide pur fond à 129 degrés. Il entre en ébullition entre 300 et 304 degrés. Sa densité à l'état solide est 1,245.

Cinnamate de chaux. — Ce sel se dépose d'une solution saturée bouillante en amas légers, d'une apparence peu cristalline. Il est très-soluble dans l'eau bouillante et peu soluble dans l'eau froide. Il contient 1 équivalent d'eau de cristallisation dont la majeure partie se dégage à 140 degrés. Sa formule est :

$$C^{18}H^{7}O^{3}, CaO + HO.$$

Les dernières eaux mères de ce sel, provenant du traitement du baume du Pérou par la chaux, ont fourni un sel cristallisé en demi-sphères radiées, formées de petites aiguilles brillantes, partant d'un centre commun.

Cinnamate éthylique. — M. Plantamour ayant trouvé pour le point d'ébullition de cet éther 205 degrés (il provenait de la décomposition de la cinnaméine), et M. Marchand 260 degrés, M. Kopp l'a préparé en faisant réagir un courant d'acide chlorhydrique sur un mélange de 5 parties d'alcool et 3 parties d'acide cinnamique; le liquide huileux fut distillé sur de l'oxyde de plomb. La densité de l'éther pur fut trouvée de 1,126 à 0 degré, et son point d'ébullition de 162 degrés. Il est donc probable que le liquide examiné par M. Plantamour n'était point de l'éther cinnamique.

Cinnamate méthylique. — L'éther cinnamique du méthylène s'obtient facilement de la même manière que son composé correspondant de l'alcool. C'est un liquide huileux, incolore, d'une odeur aromatique agréable. Sa densité fut trouvée de 1,106; son point d'ébullition est à 241 degrés.

Cinnamate cuivrique. — Ce sel s'obtient facilement en mélangeant des solutions chaudes de cinnamate d'ammoniaque et de sulfate de cuivre. Il se précipite immédiatement; lavé et desséché à l'air, puis à 100 degrés, il présente une poudre cristalline d'un blanc bleuâtre, retenant encore une quantité assez notable d'eau, dont on ne peut presque pas enlever les dernières portions, sans un commencement de décomposition du sel.

Soumis à la distillation sèche, le sel change de couleur, devient brun et s'affaisse peu à peu à mesure que la décomposition avance. A la fin, le résidu présente, sur les parois de la cornue, l'éclat métallique du cuivre.

Les produits volatils consistent en gaz, en une huile et en une matière cristalline.

Les gaz constituent, au commencement de l'opération, un mé-

lange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone, dans le rapport de 3 à 1; vers le milieu il ne se dégage plus que de l'acide carbonique, qui seulement vers la fin contient une petite quantité d'hydrogène carboné. On sépare l'huile de la matière cristalline, qui n'est autre chose que de l'acide cinnamique pur non décomposé, au moyen d'une faible solution alcaline.

L'huile surnageante, presque incolore, mise en contact avec du chlorure de calcium pendant un temps assez prolongé, puis distillée, était le cinnamène $C^{16}H^{8}$; ce qui fut constaté par l'analyse et par l'examen de ses propriétés.

Les produits de la distillation sèche du cinnamate de cuivre ne sont donc point tout à fait analogues à ceux qu'on obtient par les benzoate et salicylate de cuivre.

Cinnamène. — En étudiant comparativement le cinnamène et le styrol, M. Kopp s'est assuré que ces deux substances sont identiques et doivent être confondues, au moins sous le point de vue chimique. Elles ne diffèrent, en effet, pas plus entre elles que ne diffèrent les essences de térébenthine, retirées des différentes térébenthines du commerce (1).

Le cinnamène pur et anhydre (il retient avec force les dernières traces d'humidité) est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique très-pénétrante, d'une saveur brûlante, poivrée, aromatique, avec un arrière-goût douceâtre. Sa densité, prise à 0 degré, avec l'appareil de M. Regnault, est de 0,951. C'est un des liquides qui possèdent le coefficient de dilatation le plus considérable. Sa densité, prise à la température de 15 degrés, n'est déjà plus que 0,928. Son point d'ébullition est à 144 degrés. Il réfracte fortement la lumière et ressemble, pour l'aspect extérieur, au sulfure de carbone. Il ne se solidifie point dans un mélange de glace et de sel; il se dissout parfaitement dans l'alcool absolu, l'éther, les huiles essentielles et le sulfure de carbone, et se représente par

$$C^{16}H^{8}.$$

Versé goutte à goutte dans l'acide nitrique fumant, il s'y dissout avec dégagement de beaucoup de chaleur et de vapeurs nitreuses. L'eau en précipite une matière jaune résineuse qui, lavée avec de l'eau froide, possède une odeur d'essence de cannelle très-forte et qui

(1) Voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 565.

attaque vivement les yeux. En la distillant avec précaution avec de l'eau ou de l'acide nitrique ordinaire, on obtient une huile qui, bien refroidie, se solidifie; les cristaux exprimés entre des feuilles de papier ne se liquéfient plus, possèdent l'odeur vive de cannelle, réagissent vivement sur les yeux et sont identiques avec le nitrostyrol. En faisant bouillir du cinnamène sur un excès d'acide nitrique concentré, le liquide refroidi se remplit de paillettes cristallines d'acide nitrobenzoïque; pour s'en assurer, elles furent recueillies, saturées par de l'ammoniaque et précipitées par du nitrate d'argent; le sel d'argent, desséché et distillé avec précaution, fournit du benzène nitrique (nitrobenzide) qu'on transforme facilement en aniline très-aisée à caractériser.

En mélangeant le cinnamène avec de l'acide chromique en solution assez concentrée, le tout se solidifie presque immédiatement en une masse brune, noirâtre. En étendant d'eau et faisant bouillir, l'acide chromique se réduit, et dans le col de la cornue on obtient de petits cristaux blancs d'acide benzoïque.

Bromure de cinnamène $C^{16}H^{8}Br^{2}$. — En mélangeant le brome avec précaution avec le cinnamène pur, le tout se solidifie en une masse cristalline avec dégagemeut de vapeurs fumantes d'acide bromhydrique.

En ajoutant un léger excès de brome et exposant la masse cristalline jaune pendant quelque temps à l'air, elle devient blanche, et représente le bromure de cinnamène pur. Ce corps cristallise avec la plus grande facilité, soit dans l'alcool, soit dans l'éther. Le refroidissement lent d'une solution saturée et faite avec un mélange d'alcool et d'éther, donne de belles lames rhomboïdales; par un refroidissement brusque, il cristallise confusément en aiguilles fines et allongées.

Il possède une odeur particulière qui n'est pas désagréable, mais qui réagit peu à peu sur les yeux en provoquant le larmoiement. M. Kopp a trouvé son point de fusion à 67 degrés. Refroidi, il reste souvent liquide jusqu'à 30 degrés; mais par la moindre agitation, il se prend alors en masse cristalline. Son point d'ébullition est supérieur à 230 degrés. On peut le distiller presque complétement sans altération.

Traité par l'acide nitrique, le bromure de cinnamène perd son brome et fournit une matière cristalline qui paraît être l'acide nitrobenzoïque.

Le bromure de cinnamène est identique avec le bromure de styrol. L'auteur propose de remplacer désormais le mot de styrol par celui de cinnamène.

M. Kopp a observé deux fois qu'en distillant du cinnamène pur aux quatre cinquièmes, et laissant refroidir le résidu de la cornue (qui avait à peine pris une légère teinte jaunâtre), le liquide restant était devenu tellement visqueux, qu'il ne coulait plus que comme une huile très-épaisse sur les parois de la cornue. Cependant M. Kopp n'a jamais obtenu de solidification complète telle qu'elle a été observée avec le styrol. En poussant la distillation jusqu'à siccité, ce cinnamène épaissi fournissait de nouveau du cinnamène parfaitement fluide et limpide.

278. — Sur les produits qui se forment dans la distillation sèche du cinnamate de cuivre; par M. C. W. Hempel (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 316).

Ce sujet se confond presque avec celui qui a été traité par M. Kopp (voir ci-dessus), et les conclusions sont les mêmes. M. Hempel a en effet reconnu la présence d'un carbure d'hydrogène particulier $C^{16}H^{8}$, dans les produits de la distillation du cinnamate de cuivre; il constate également son identité avec le styrol obtenu par MM. Hofmann et Blyth. Le styrol retiré du cinnamate de cuivre, et que M. Hempel propose de nommer *cinnamole*, s'est très-bien solidifié dans de petites ampoules de verre où il était enfermé et chauffé à 100 degrés. L'acide cinnamique dirigé à travers un tube de verre chauffé au rouge sombre, a été aussi converti en styrol. Mais il ne faut pas dépasser cette température, autrement on voit apparaître différents carbures d'hydrogène.

M. Hempel a retiré l'acide cinnamique du styrax : les carbonates de soude ou de potasse lui ont semblé insuffisants pour obtenir tout l'acide cinnamique; il a été obligé de recourir aux alcalis caustiques; il décrit son procédé de la manière suivante : On fit bouillir le styrax pendant une heure environ, avec un excès de lessive alcaline; on étendit le tout avec de l'eau, on laissa refroidir et décanta le liquide surnageant; la même opération fut renouvelée : on obtint ainsi une solution de cinnamate de potasse et de résine; une addition d'acide hydrochlorique précipita la résine et l'acide cinnamique; le mélange résinoïde fut porté à l'ébullition dans l'eau, l'acide entra en dissolution, et la liqueur fut jetée sur une toile qui retint la

résine. Par le refroidissement se déposa de l'acide cinnamique impur; il fut redissous dans de la potasse affaiblie, et l'on ajouta à la liqueur de l'acide hydrochlorique tant que le précipité formé fut coloré en brun clair. Le premier précipité étant séparé par filtration, un excès d'acide hydrochlorique précipita entièrement l'acide cinnamique. Il suffit alors de le dissoudre à chaud, de le faire cristalliser et de le laver un peu pour l'obtenir parfaitement pur.

279. — Note sur les combinaisons chlorées du styrol; par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 790).

L'action du chlore sur le styrol donne naissance à un chlorure qui peut s'exprimer par :

$$C^{16}H^{8}Cl^{2} = C^{16}H^{7}Cl + HCl.$$

En traitant ce chlorure de styrol par la potasse, on obtient une autre combinaison chlorée $C^{16}H^{7}Cl$ (voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 567). M. Laurent donne encore, sans aucun détail il est vrai, la formule d'un autre chlorure qui renfermerait $C^{16}H^{8}$, Cl^{12}.

280. — De l'huile produite par l'action du chlore sur l'acide cinnamique; par M. Stenhouse (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 79).

Cette note contient quelques indications analytiques sur une matière huileuse obtenue par M. Stenhouse, dans le traitement de l'acide cinnamique par plusieurs moyens de chloruration : les chlorures d'oxyde, le mélange d'acide hydrochlorique et de chlorate de potasse, et le chlore, par exemple. Cette huile, dont le mode de préparation et les principales propriétés ont été déjà indiquées (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 474), ne fournit pas des proportions constantes dans sa constitution ; le carbone a varié de 67,07 à 70,62 pour 100 ; et le chlore, de 18,36 à 24,62. Elle contient aussi de l'oxygène 2 pour 100 environ ; mais M. Stenhouse en considère la présence comme accidentelle.

Elle se décompose en partie lorsqu'on la distille sur le chlorure de calcium.

Lorsqu'on la traite par l'acide nitrique, elle donne naissance à de l'acide nitrobenzoïque.

281. — Sur l'azobenzide et l'acide nitrobenzoïque; par M. Zinin (*Bulletin de Saint-Pétersbourg*, et *L'Institut*, n° 665, p. 328).

M. Zinin, à qui l'on doit déjà des résultats intéressants sur les

transformations de plusieurs matières organiques nitrogénées par l'hydrogène sulfuré ou l'hydrosulfate d'ammoniaque, vient d'appliquer le même mode de réaction à l'azobenzide $C^{12}H^5Az$ et à l'acide nitrobenzoïque $C^{14}H^4$, AzO^4, O^3, HO. Cette étude a conduit l'auteur à la découverte des produits les plus curieux. Ainsi, il a obtenu avec l'azobenzide $C^{12}H^5Az$ une base nouvelle, la *benzidine* $C^{12}H^6Az$; avec l'acide nitrobenzoïque un acide nouveau, l'*acide benzamique* représenté par $C^{14}H^7AzO^4$. Enfin, l'action de la potasse caustique sur le nitrobenzide $C^{12}H^5AzO^4$ lui a fait découvrir un composé particulier, l'*azoxybenzide* $C^{12}H^5AzO$.

Action de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur l'azobenzide.

Benzidine $C^{12}H^6Az$. — L'azobenzide pur se dissout aisément dans l'alcool et celui-ci, saturé ensuite par l'ammoniaque, forme une liqueur rouge orange. Cette liqueur se décolore peu à peu quand on sature par l'hydrogène sulfuré, et passe au jaune clair en donnant par le refroidissement une grande quantité de cristaux lamellaires qui, quand on chauffe, se redissolvent dans la liqueur et la colorent en brun foncé presque noir. Par l'ébullition, il se sépare de la solution une grande quantité de soufre pulvérulent; en même temps la couleur brune disparaît et passe au jaune rougeâtre léger. Quand la liqueur a été séparée encore bouillante du soufre et qu'on la laisse refroidir, elle donne des cristaux blanc jaunâtre d'un éclat argentin et lamelleux qui sont composés de petites aiguilles réunies comme les barbes d'une plume. La liqueur qui surnage les cristaux est rouge orangé. Les cristaux passent avec le temps, même quand on les conserve dans des vases hermétiquement clos, au jaune intense. A la loupe, on distingue parmi eux de petits cristaux rouge orangé, en aiguilles, et quelques grains jaunâtres mats. Pour purifier le corps jaune, on le dissout dans l'alcool bouillant; à la dissolution chaude, on ajoute de l'acide sulfurique assez étendu jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de précipité. Ce précipité blanc, pulvérulent, qui est presque insoluble dans l'alcool et l'eau, est bien lavé à l'alcool jusqu'à ce que ce dernier passe incolore, puis on dissout la poudre blanche d'un éclat soyeux, dans de l'ammoniaque étendue bouillante. Par e refroidissement de la liqueur filtrée, il se dépose confusément des paillettes d'un éclat argenté qu'on sépare et fait sécher dans le vide sur l'acide sulfurique.

C'est ainsi qu'on obtient ce corps parfaitement pur ; en cet état il se conserve même à l'air sans altération ; il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, bien davantage dans l'alcool et encore plus dans l'éther. Il est sans odeur ; ses dissolutions ont une forte saveur de poivre et une grande amertume alcaline. A 100 degrés il n'éprouve aucun changement, mais il perd un peu de son éclat ; à 108 degrés il se fond en une liqueur presque incolore, et se prend vers 112 degrés en une masse virant au brun et cristalline ; quand on élève davantage encore la température, il brunit et paraît bouillir, tandis qu'une portion se décompose et qu'une autre reste, sans éprouver de changement, sous la forme d'une liqueur qui est colorée en brun par le produit d'apparence résineuse de la portion décomposée ; il reste du charbon dans la cornue.

Le produit qui vient d'être décrit est la nouvelle base organique à laquelle M. Zinin donne le nom de *benzidine ;* elle donne avec les acides des sels blancs, bien cristallisés, parfaitement stables, qui sont décomposés par l'ammoniaque et autres alcalis, de même que par leurs carbonates avec séparation de la base.

La benzidine, purifiée par des cristallisations successives dans l'eau et débarrassée de l'eau par un courant d'air chaud à 100 degrés, analysée par l'auteur, a présenté une composition qui correspond à la formule $C^{12}H^{6}Az$.

Le *sulfate de benzidine* est presque insoluble dans l'eau et l'alcool bouillants, de façon que l'acide sulfurique peut en révéler les traces dans une solution aqueuse froide. Si la solution de sa base ou de son sel n'est pas trop étendue, une addition d'acide sulfurique donne un précipité pulvérulent et d'un aspect mat ; mais si elle est très-étendue, alors le précipité a l'éclat de l'argent et consiste en paillettes microscopiques. L'acide sulfurique concentré dissout cette base sèche à froid ou par une légère élévation de température en se colorant en jaune ; la dissolution se prend en une masse blanche, comme de la bouillie, quand on la refroidit. Si l'on n'arrose que de très-peu d'eau la dissolution ou qu'on emploie un acide sulfurique aqueux, et qui renferme plus d'eau qu'il n'en faut pour former l'hydrate de cet acide, on obtient en chauffant une liqueur claire qui, par le refroidissement, forme une masse cristallisée et rayonnante, et lorsqu'on y verse de l'eau, cette masse se transforme dans le sulfate ordinaire en une poudre blanche qui se précipite.

Ce sulfate analysé a conduit à la formule :

$$SO^3, HO ; C^{12}H^6Az.$$

Avec l'acide phosphorique ordinaire, cette base donne un sel blanc qui est presque aussi insoluble que le sulfate. Dans les solutions aqueuses et étendues de la base, il se forme, par l'addition de l'acide phosphorique, de petites paillettes d'un éclat argenté, tandis que dans les liqueurs concentrées, on a des précipités pulvérulents et peu cristallins.

Le *chlorhydrate de benzidine* est aisément soluble dans l'eau, plus aisément dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther. Il cristallise, dans ses solutions aqueuses et alcooliques, en lamelles blanches, argentées, minces et rhomboédriques qui, à l'état sec et même humide, n'éprouvent aucun changement. En contact avec l'éther, et surtout à l'air avec présence de l'acide libre, le sel néanmoins se décompose, il se colore en vert sale et perd sa forme cristalline. Il n'éprouve aucun changement à 100 degrés.

Ce sel est composé suivant la formule :

$$ClH, C^{12}H^6Az.$$

Le chloride de platine donne, dans les solutions alcooliques et aqueuses de ce chlorhydrate, un précipité jaune, brillant, cristallin, peu soluble dans l'eau, dans l'alcool et l'éther ; toutefois, on ne peut le faire bouillir dans l'eau sans le décomposer, et avec l'alcool il se transforme promptement, surtout quand on le chauffe, en une poudre violet foncé. Mis en contact avec l'éther, il éprouve encore des changements plus rapides. Pour contrôler le poids atomique de cette base, l'auteur a analysé ce sel et a obtenu le nombre 1159,78, ce qui s'accorde avec celui calculé, 1152,04.

Le sel mercuriel double est aisément soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise en lamelles blanches, brillantes, ou en aiguilles aplaties.

La base se dissout aisément par la chaleur dans l'acide azotique étendu ; cette dissolution étant refroidie, on voit cristalliser l'azotate en lamelles déliées, à quatre pans et rectangulaires. Ce sel est aussi très-stable ; il ne change pas à l'air et peut cristalliser dans l'eau.

L'*oxalate* est un sel blanc cristallisé en étoiles, permanent à l'air, dont la formule est :

$$C^2O^3, HO ; C^{12}H^6Az.$$

Le *tartrate* est blanc et lamelleux, l'acétate aussi blanc et cristallisé en aiguilles, le benzoate blanc, mat, etc.

La base et ses sels sont décomposés dans leurs solutions aqueuses ou alcooliques par le chlore; la solution se colore fréquemment en bleu indigo, puis passe au brun rouge, se trouble et laisse précipiter en abondance une poudre rouge cinnabre non cristalline, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

La formation de l'azobenzide n'a point encore été expliquée. Peut-être, dit l'auteur, pourrait-on attribuer la désoxygénation du nitrobenzide dans son passage à l'état d'azobenzide à la force désoxydante de l'alcool en présence des alcalis; mais cette transformation ne s'opère pas immédiatement, et l'opération n'est pas aussi simple, puisque la formation de l'azobenzide est accompagnée de celle d'autres produits. Il reste en effet à la distillation de la solution alcoolique du nitrobenzide avec un alcali, beaucoup de charbon dans la cornue et dans le ballon. On trouve, avec l'azobenzide, une substance liquide qui n'a point encore été étudiée, mais qui n'est autre chose que l'aniline. Pour éclaircir cette question, l'auteur a entrepris des recherches très-exactes sur les produits secondaires de l'action des solutions alcooliques de potasse caustique sur le nitrobenzide, et ces recherches ont démontré que l'azobenzide n'était pas un produit immédiat de la potasse caustique sur une dissolution alcoolique de nitrobenzide.

Action de l'hydrosulfate d'ammoniaque sur l'acide nitrobenzoïque.

Acide benzamique $C^{14}H^7AzO^4$. — Si on fait bouillir une solution alcoolique d'acide nitrobenzoïque avec de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, elle prend tout d'abord une couleur vert olive foncé, puis se trouble, dépose une grande quantité de soufre, et redevient limpide et jaune. Pour opérer la décomposition complète de l'acide nitrobenzoïque, il faut mélanger à la liqueur séparée du soufre, de l'hydrosulfate d'ammoniaque en solution alcoolique : on sépare l'alcool par la distillation, puis on sature le résidu par de l'hydrogène sulfuré; il faut encore soumettre à une nouvelle distillation, répéter cette opération deux ou trois fois jusqu'à ce qu'il ne

se sépare plus de soufre. On étend alors d'eau la solution alcoolique restée dans la cornue, et on fait bouillir pour chasser autant que possible l'alcool et l'hydrogène sulfuré, et on rapproche à consistance de sirop. Cette liqueur, dans cet état, est refroidie et saturée avec de l'acide acétique concentré qui la transforme en une bouillie épaisse et jaunâtre qu'on laisse égoutter sur un filtre; on presse entre du papier, on fait sécher, on dissout dans de l'eau distillée, on décolore par du charbon animal bien lavé, et enfin, on filtre bouillant et on laisse refroidir. On voit bientôt après cristalliser de petites masses blanches formées d'aiguilles déliées, courtes et rayonnantes. Cette substance est l'acide azoté, que M. Zinin, à cause de sa composition, propose d'appeler *acide benzamique*. Cet acide se dissout très-aisément et en grande quantité dans l'eau bouillante, et cristallise dans ses dissolutions concentrées et refroidies sans éprouver de changement. Il n'est pas aussi soluble dans l'eau froide; mais dans l'alcool et l'éther, il se dissout encore plus aisément que dans l'eau chaude. Il est sans odeur et a une saveur sucrée très-intense et légèrement acide. Toutes ses dissolutions, surtout lorsqu'il y a contact de l'air, se décomposent et se transforment en une substance brune résineuse. L'acide azotique ordinaire a peu d'effet sur lui, même par l'ébullition; l'acide fumant le dissout en se colorant en rouge de sang; la dissolution s'échauffe, développe par la chaleur d'abondantes vapeurs rouges, et se colore en jaune orangé; l'eau ne la précipite plus, et quand on la neutralise par l'ammoniaque, elle donne, avec les sels de plomb, un précipité jaune d'ocre, avec ceux de cuivre, un précipité jaune verdâtre, et avec ceux d'argent, un précipité brun rouge.

Avec l'acide sulfurique concentré, et à la température ordinaire, l'acide benzamique forme une dissolution incolore qui passe au jaune pâle par la chaleur, mais qui se décolore par une addition d'eau, et après la neutralisation donne, avec tous les sels de cuivre, un précipité vert malachite, insoluble dans l'eau. Quand on le chauffe sur une feuille de platine ou dans une cornue, cet acide se fond en un liquide limpide, incolore, se boursoufle et dégage une vapeur blanche, piquante, ayant l'odeur de l'acide benzoïque, et abandonnant un charbon volumineux et très-combustible. Une partie aussi de l'acide non décomposé se sublime. Dans ses dissolutions aqueuses et alcooliques, cet acide est aisément décomposé par le chlore qui le transforme en une substance noir brun,

résineuse, qui se dissout dans l'alcool en le colorant en rouge violet foncé, mais est insoluble dans l'eau. Avec les oxydes métalliques, cette substance forme des composés salins peu solubles.

L'acide benzamique a une réaction acide très-prononcée, il se combine aisément avec les bases et leur enlève parfaitement leur réaction alcaline; il chasse l'acide carbonique de ses combinaisons. Ses sels alcalins et terreux sont très-solubles dans l'eau et l'alcool, mais ne peuvent pas être obtenus sous une forme cristallisée. Avec l'oxyde de plomb, il paraît former trois sels différents, l'un pulvérulent, presque insoluble dans l'eau, le second peu soluble cristallise en aiguilles, et le troisième, soluble et cristallisable en paillettes d'un bel éclat : ces trois sels sont blancs. Avec l'oxyde de cuivre il fournit un sel vert malachite, insoluble dans l'eau et l'alcool, mais soluble dans les acides forts. Les sels d'argent donnent dans une dissolution de benzamate d'ammoniaque un précipité blanc, caséeux, qui se transforme promptement en une poudre cristalline. Dans l'eau bouillante, ce sel se colore en violet brun et se modifie, mais sans se dissoudre. A l'état sec et chauffé à l'air, il noircit et fond, se boursoufle, dégage une vapeur piquante et laisse une masse volumineuse et carbonacée que, par la chaleur, on transforme aisément en argent pur.

L'analyse de l'acide benzamique faite à l'aide de l'acide pur et du benzamate d'argent a conduit à la formule :

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.$$

Le sel d'argent est exprimé par la formule :

$$C^{14}H^{6}AzO^{3}, AgO.$$

Il résulte des analyses précédentes que l'acide benzamique a la même composition que l'acide anthranilique; mais on ne peut pas considérer ces deux corps comme identiques, puisque jusqu'à présent l'auteur n'a pas pu parvenir à démontrer la présence de l'aniline dans les produits de la distillation de l'acide benzamique.

La formule empirique de l'acide benzamique et de l'acide anthranilique est également la même que celle de l'oxalate de benzidine.

Action de la potasse caustique sur le nitrobenzide.

Azoxybenzide $C^{12}H^{5}AzO$. — Si on dissout un volume de nitroben-

zide dans 8 à 10 volumes d'alcool concentré et qu'on ajoute à la dissolution un poids à peu près égal à celui du nitrobenzide en hydrate de potasse caustique sec et pulvérisé, la liqueur jaune se colore en rouge brun foncé et s'échauffe jusqu'à bouillir. On agite le vase avec soin, on chauffe pour entretenir l'ébullition pendant quelques minutes, et après le refroidissement, il se forme souvent sur le fond du vase un amas de cristaux en aiguilles brun jaunâtre. La liqueur qui surnage est décantée et distillée jusqu'à ce qu'elle se décompose en deux couches. La supérieure est une liqueur brun foncé, huileuse; après la décantation et des lavages à l'eau dans lesquels elle est insoluble, elle se prend au bout de quelques heures en une masse de cristaux en aiguilles, la couche inférieure est une solution aqueuse de potasse caustique, carbonate de potasse, et un sel de potasse brun presque insoluble dans l'alcool.

Tous les cristaux en aiguilles qui résultent de la liqueur huileuse et de la dissolution du nitrobenzide dans la solution alcoolique de potasse, sont pressés fortement entre du papier à filtre et mis à cristalliser de nouveau dans l'alcool. Ils sont encore colorés en jaune brun, mais on peut, par des cristallisations répétées dans l'alcool ou l'éther, les obtenir parfaitement purs et d'un jaune de soufre. On peut toutefois les purifier plus promptement et avec moins de perte au moyen du chlore. En effet, si on dissout le corps qui a déjà cristallisé dans de l'alcool chaud, et qu'on fasse passer dans sa dissolution un courant de chlore, sa couleur brune disparaît bientôt pour passer au jaune tendre. Dans cette liqueur décolorée, le corps cristallise en prismes jaunes, brillants et à quatre pans. Dans l'éther et par une évaporation spontanée, on peut les obtenir d'un pouce de longueur et d'une demi-ligne de diamètre. 3 parties en poids de nitrobenzide donnent environ 1 partie et demie de ce corps tout à fait pur. Les cristaux ont la dureté du sucre et sont friables; ils sont sans saveur ni odeur, fondent aisément dans l'alcool, encore plus dans l'éther, et sont insolubles dans l'eau. Ce corps que par suite de sa composition, M. Zinin propose d'appeler *azoxybenzide*, fond à 36 degrés, en une liqueur jaunâtre très-réfringente, qui par le plus léger abaissement de la température ambiante, se prend en une masse jaune de cristaux rayonnants. L'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique étendu, la lessive de potasse et l'ammoniaque aqueuse sont sans action sur lui. Il cristallise aussi sans altération au sein d'une lessive de potasse et de l'alcool saturé par l'ammoniaque ou par l'acide chlorhydrique

gazeux. A l'état de fusion de même que dans ses solutions alcooliques, il résiste à l'action du chlore.

L'acide azotique ordinaire n'attaque que faiblement l'azoxybenzide, même par l'ébullition ; l'acide fumant le dissout aisément à la température ambiante, en se colorant en rouge orangé foncé. La dissolution ne tarde pas à s'échauffer d'elle-même et à dégager en abondance des vapeurs rouges, et passe après son refroidissement de l'état cristallin à celui d'une masse molle. On fait écouler la partie fluide de cette masse à travers de l'amiante sur un entonnoir, puis sécher les cristaux sur une brique poreuse, et on dissout le résidu dans l'alcool bouillant. On continue longtemps cette ébullition en employant un excès d'alcool ; lorsqu'on refroidit, il se précipite une quantité considérable d'aiguilles jaunes, sans éclat. La liqueur alcoolique décantée étant abandonnée à une évaporation spontanée, on y voit cristalliser un corps particulier sous la forme de prismes oblongs, assez épais, à quatre pans, très-solubles dans l'eau et l'alcool. Ces deux produits de l'action de l'acide azotique sur l'azoxybenzide n'éprouvent plus de la part de cet acide de nouveaux changements ; ils se dissolvent aisément dans l'acide azotique fumant ; on peut les y faire bouillir, et on les voit s'en séparer avec toutes leurs propriétés dans les dissolutions refroidies.

L'azoxybenzide se dissout dans l'acide sulfurique concentré quand on chauffe doucement en colorant la liqueur en rouge jaunâtre foncé. Si on ajoute de l'eau à la dissolution, il s'en sépare une petite quantité d'huile verdâtre qui cristallise promptement et n'est autre chose que l'azoxybenzide sans altération mélangée à un corps verdâtre, résineux. La liqueur aqueuse paraît renfermer un acide organique copulé avec un degré particulier d'oxydation du soufre.

Si on chauffe l'azoxybenzide fondu jusqu'à l'ébullition, il se colore en brun verdâtre, et dégage une vapeur jaune qui se condense en un liquide rouge brunâtre qui reste dans le récipient refroidi sous la forme de beurre. La dernière portion du produit distillé est solide et cristalline ; la première qui a passé reste liquide ; on trouve dans la cornue une substance charbonneuse noire et volumineuse. Au moyen d'une nouvelle distillation faite avec soin, on parvient à séparer la partie liquide de celle solide dans la masse butyreuse. Le corps solide qu'on extrait ainsi est de l'azobenzide qu'on purifie en le pressant entre des doubles de papier et le faisant cristalliser dans l'alcool.

Le liquide qui a passé le premier à la distillation est coloré en rouge brun ; il renferme encore de l'azobenzide en dissolution, mais dont on peut le débarrasser facilement à l'aide d'un acide étendu quelconque. En effet, si on traite le liquide avec une suffisante quantité d'acide sulfurique étendu et bouillant, il s'y dissout rapidement, et l'azobenzide qu'il renferme fond et se rassemble au fond du vase. La partie surnageante de la dissolution a une couleur jaune faible et se remplit par le refroidissement de paillettes blanches d'un éclat argenté ; enfin, par de nouvelles cristallisations, on l'obtient parfaitement pur ; il est décomposé par les alcalis et un corps liquide huileux en est séparé. Par une distillation avec une lessive de potasse, il s'en dégage une huile incolore qui possède toutes les propriétés de l'aniline. Les analyses de la combinaison avec l'acide sulfurique et celle de la liqueur huileuse ont démontré l'identité de ce corps et conduit à la formule

$$C^{12}H^{7}Az.$$

D'après sa composition, l'azoxybenzide doit se former du nitrobenzide en lui enlevant 3 équivalents d'oxygène; mais il n'est pas encore possible de déterminer où passe cet oxygène ; car, jusqu'à présent, l'auteur n'a réussi à découvrir parmi les produits de l'action de la potasse caustique sur la solution alcoolique du nitrobenzide rien qui ressemble à un des produits connus de l'oxydation de l'alcool.

L'azobenzide se dissout aisément, même à la température ordinaire, dans l'acide azotique fumant; la dissolution jaune orangé se colore promptement en rouge sanguin foncé. M. Zinin examinera dans un autre mémoire les produits de la décomposition de l'azobenzide et de l'azoxybenzide.

282. — Recherches sur les anilides; par M. Ch. Gerhardt (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 401, et t. X, p. 5).

C'est une reproduction du travail dont nous avons rendu compte précédemment (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 466) ; quelques détails ajoutés par M. Gerhardt sont d'un intérêt très-secondaire, et nous nous contentons d'indiquer cette nouvelle source plus complète que la première.

283.—Note sur quelques réactions de l'aniline; par M. W. Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVII, p. 295).

L'auteur se contente d'énumérer dans cette note plusieurs réactions curieuses de l'aniline.

Les vapeurs d'acide cyanique réagissent sur l'aniline et donnent naissance à des produits complexes; mais on obtient très-bien un cyanate d'aniline par le mélange du sulfate d'aniline et du cyanate de potasse. En quelques minutes, le sel se dépose en cristaux; ce cyanate a pour formule :

$$C^2AzO, C^{12}H^7Az, HO.$$

Le cyanogène et le chlorure de cyanogène forment avec l'aniline toute une série de composés cristallisés, dont M. Hofmann annonce qu'il s'occupe (1).

Le sulfure de carbone réagit sur l'aniline en éliminant 1 équivalent d'hydrogène sulfuré :

$$C^{12}H^7Az + CS^2 = C^{12}H^6Az, CS + HS.$$

$C^{12}H^6Az, CS$ constitue un produit tout nouveau, qui n'est ni acide ni basique, et qui se forme encore dans la distillation sèche du sulfocyanure d'aniline. Ce corps intéressant s'attaque lentement par une solution alcoolique de potasse, forme du sulfure de potassium et une combinaison en belles aiguilles qui correspond à la précédente, et dans laquelle le soufre se trouve remplacé par l'oxygène : $C^{12}H^6Az, CO$ on peut considérer qu'elle dérive de 1 équivalent d'aniline et de 1 équivalent d'acide carbonique avec élimination d'eau :

$$C^{12}H^7Az + CO^2 = C^{12}H^6Az, CO + HO.$$

Cette réaction conduisit M. Hofmann à produire directement la carbanilide en faisant réagir le gaz chloroxycarbonique sur l'aniline.

L'aniline se combine à l'huile de moutarde par son simple mélange, comme le fait l'ammoniaque, et donne, au bout de quelques mois, de belles tables rectangulaires.

(1) Nous rendons compte de l'action du chlorure de cyanogène sur l'aniline étudiée par M. Laurent, peu de temps après la communication de M. Hofmann (*voir ci-après*, p. 422).

M. Hofmann signale encore, sans détails, l'action de l'aniline sur le perchlorure de phosphore et le chlorure de silicium.

284. — Sur les combinaisons de la nitraniline; par MM. Muspratt et Hofmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 201).

L'acide nitrique réagit si énergiquement sur l'aniline qu'il n'est pas possible d'éliminer progressivement son hydrogène par le cinquième équivalent d'oxygène de l'acide nitrique AzO^5, HO, ainsi qu'on parvient à le faire pour un grand nombre de substances organiques : mais en partant de la binitrobenzide, et en faisant réagir l'hydrosulfate d'ammoniaque, on obtient une substance jaune, cristallisant en longues aiguilles d'un pouce de long, qui se représente exactement dans sa composition, comme si elle dérivait de l'aniline et de l'acide nitrique.

$$\underset{\text{aniline}}{C^{12}H^7Az} + AzO^5, HO = \underset{\text{nitraniline.}}{C^{12}H^6, AzO^4, Az} + 2HO.$$

La nitraniline est complétement soluble dans l'éther et l'alcool qu'elle colore en rouge brun : l'eau bouillante la dissout aussi en partie, mais elle laisse toujours une petite quantité d'une résine brune insoluble.

La nitraniline conserve les propriétés basiques de l'aniline, et lorsqu'on la sépare d'une de ses combinaisons par la potasse, elle se précipite en flocons jaunes composés de fines aiguilles.

Elle n'a pas d'odeur, mais lorsqu'on la chauffe, elle répand une odeur aromatique analogue à celle de l'aniline : sa saveur est chaude et désagréable. Elle fond à 110 degrés en une matière huileuse, qui bientôt fournit une vapeur jaune, se condensant en lamelles brillantes. Chauffée avec ménagement, elle distille presque sans résidu. Le point de volatilisation est supérieur à 285 degrés.

La nitraniline brûle en répandant de la fumée.

Elle colore le bois de sapin en jaune, de même que l'aniline ; mais le chlorure de chaux ne lui fait point prendre une couleur violette. Elle tache la peau, comme l'acide picrique. Elle ne précipite point les oxydes métalliques, et est déplacée de ses combinaisons par l'aniline, dont l'alcalinité se trouve ainsi plus forte.

L'acide nitrique attaque vivement la nitraniline, et fournit un acide qui ressemble à l'acide picrique : le brome l'attaque aussi et

produit une matière brune, résinoïde, qui se prend dans l'alcool en cristaux jaunâtres.

Voici quelques détails sur la préparation de la nitraniline.

On prépare d'abord la binitrobenzide par l'action de l'acide nitrique fumant, ou mieux, d'un mélange à parties égales d'acide nitrique fumant et d'acide sulfurique. On fait tomber la benzine goutte à goutte dans ce mélange, tant qu'elle s'y dissout. On chauffe ensuite quelques minutes, et par le refroidissement, on obtient une bouillie épaisse de binitrobenzide. On lave celle-ci à l'eau, puis on la fait dissoudre dans l'alcool chaud qui la laisse déposer en longs prismes brillants.

La binitrobenzide est ensuite dissoute dans l'alcool; la solution est saturée de gaz ammoniac, puis d'acide hydrosulfurique; il se fait un dépôt de soufre, et la liqueur retient le produit de transformation. Il ne reste que très-peu de binitrobenzide qui ait échappé à la réaction. La solution est additionnée d'acide hydrochlorique : il se sépare un peu de soufre, surtout en évaporant. On filtre, puis on verse de la potasse qui donne un précipité de matière résinoïde qu'on lave à l'eau froide et qu'on dissout ensuite, soit dans l'alcool, soit dans l'éther, soit dans l'eau bouillante.

MM. Muspratt et Hofmann se sont contentés d'examiner l'hydrochlorate de nitraniline, l'oxalate, et la combinaison de l'hydrochlorate avec le bichlorure de platine.

Hydrochlorate. — Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool; il se forme directement et cristallise en paillettes nacrées.

Il a pour formule :

$$ClH + C^{12}H^{6}, AzO^{4}, Az.$$

Oxalate. — Il s'obtient par le mélange de deux dissolutions alcooliques d'acide oxalique et de nitraniline. Il forme des cristaux jaunâtres.

C'est un bioxalate :

$$C^{2}O^{3}, C^{12}H^{6}, AzO^{4}, Az + C^{2}O^{3}, 3HO.$$

Chloroplatinate. — On le prépare aussi par le mélange des deux solutions alcooliques. C'est un sel très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther qu'on emploie pour le laver.

Ce composé renferme :

$$ClH, C^{12}H^{6}, AzO^{4}, Az + PtCl^{2}.$$

285.—Sur la fluosilicanilide; par MM. LAURENT et DELBOS (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 697).

L'aniline mise en présence du fluorure de silicium absorbe rapidement ce gaz en formant une matière solide, en apparence homogène, qui renferme 5 équivalents d'aniline et 4 équivalents de fluorure de silicium $Si\,F^3$

$$5(C^{12}H^7Az) + 4(SiF^3).$$

En réalité, le résultat de cette combinaison est un mélange d'hydrofluate d'aniline et d'une substance particulière que les auteurs nomment *fluosilicanilide :* 4 équivalents d'aniline s'unissent à 4 équivalents de fluorure de silicium ; le groupement anilique perd 1 équivalent d'hydrogène, le groupement silicique 1 équivalent de fluor ; le reste des éléments compris dans ces deux groupements entre en combinaison intime, tandis qu'il se fait de l'hydrofluate d'aniline.

$$5(C^{12}H^7Az) + 4(SiF^3) = \underset{\text{fluosilicanilide.}}{C^{48}H^{27}Az^4, Si^4F^{11}} + \underset{\text{hydrofluate d'aniline.}}{HF, C^{12}H^7Az.}$$

Lorsqu'on traite ce mélange par de l'alcool à 0,86, le sel d'aniline se dissout, tandis que la fluosilicanilide fixe 6 équivalents d'eau et devient ainsi :

$$C^{48}H^{27}Az^4, Si^4F^{11}, 6HO.$$

Cette dernière substance cristallise facilement dans l'alcool, et se volatilise complétement sans décomposition ; soumise à l'action des bases, elle régénère l'aniline, la silice et l'acide hydrofluorique.

286.—Sur la chlorocyanilide; par M. LAURENT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 695).

Lorsqu'on traite le chlorure de cyanogène solide par l'aniline, en présence de l'eau, il se forme immédiatement de l'hydrochlorate d'anilide, en même temps qu'une combinaison particulière, *la chlorocyanilide.*

1 équivalent de chlorure de cyanogène $C^6Az^3Cl^3$ réagit sur 4 équivalents d'aniline, et forme 2 équivalents d'hydrochlorate d'aniline ;

2 équivalents d'aniline ont cédé 2 équivalents d'hydrogène à une de quantité chlore correspondante, et le reste des éléments forme la chlorocyanilide.

$$\underset{\text{chlorure de cyanogène}}{C^6Az^3Cl^3} + \underset{\text{aniline}}{4C^{12}H^7Az.} = \underset{\text{chlorocyanilide}}{C^6Az^3Cl,\ C^{24}H^{12}Az^2} + \underset{\text{hydrochlorate d'aniline.}}{2(HCl,\ C^{12}H^7Az)}$$

Lorsqu'on chauffe cette substance, elle abandonne tout son chlore sous forme d'acide hydrochlorique, et donne naissance à un nouveau produit

$$C^{30}Az^5H^{11}.$$

Soumise à l'action de la potasse, la chlorocyanilide se modifie comme par la chaleur, et fixe de plus 2 équivalents d'eau :

$$C^{30}Az^5H^{11},\ 2HO.$$

287. — Combinaisons de l'acide phosphorique avec l'aniline; par M. Chambers Nicholson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 213).

Combinaisons de l'acide phosphorique trihydrique avec l'aniline.

1° *Phosphate d'aniline avec 2 équivalents d'aniline et 1 équivalent d'eau.* — L'aniline en excès traitée par une solution saturée d'acide phosphorique trihydrique, donne bientôt une masse solide blanche, cristalline. Après l'avoir exprimée et séchée, on dissout cette masse dans une grande quantité d'alcool bouillant, et l'on filtre à chaud. La solution cristallise par le refroidissement.

Ce sel à l'état anhydre forme des feuilles nacrées couleur de chair, il est inodore et a une légère réaction acide. Il est difficilement soluble dans l'éther, l'eau et l'alcool froid; mais très-soluble dans l'alcool chaud, de façon qu'en se refroidissant, la solution se solidifie. Ce sel ne peut être séché à 100 degrés, car alors il perd de l'aniline et rougit; en chauffant davantage, on forme de l'acide métaphosphorique.

L'analyse donna des nombres très-concordants avec la formule :

$$PhO^5 + 2(C^{12}H^7Az,\ HO) + HO.$$

Ce sel correspond au phosphate de soude $PhO^5 + 2NaO + HO$,

et au sel ammoniacal analogue. De même que ce dernier, il est anhydre, mais il en diffère par sa réaction acide.

2° *Phosphate d'aniline avec 1 équivalent d'aniline et 2 équivalents d'eau.* — On l'obtient en ajoutant au sel précédent de l'acide phosphorique trihydrique aussi longtemps que le chlorure de barium y opère un précipité. On évapore alors au bain d'eau. Au bout de quelques heures, le sel cristallise en belles aiguilles de l'éclat de la soie; on les lave dans l'éther et on les sèche sur des briques poreuses.

Sec, ce sel est entièrement blanc, mais devient rose sous l'influence de l'air; il est facilement soluble dans l'éther, l'alcool et l'eau; dans l'eau, il se décompose et forme le phosphate précédent.

L'analyse conduit à la formule :

$$PhO^5 + C^{12}H^7Az, HO + 2HO.$$

Ce sel correspond ainsi au biphosphate de soude PhO^5, NaO, 2HO. M. Mitscherlich a analysé un sel ammoniacal de même constitution.

M. Nicholson n'a pu obtenir un phosphate dans lequel les 3 équivalents d'eau d'hydratation seraient remplacés par 3 équivalents d'aniline; il n'a pu non plus obtenir de phosphates contenant avec l'aniline des bases fixes.

Pyrophosphate d'aniline.

En mélangeant à l'acide pyrophosphorique de l'aniline en excès, il se forme toujours en même temps une combinaison neutre et une combinaison acide. Le précipité qui est gélatineux contient ces deux combinaisons en mélange. Il n'a pas été possible d'obtenir le sel neutre à l'état de pureté, mais le sel acide s'obtient à l'aide d'un grand excès d'acide pyrophosphorique et de l'évaporation au bain-marie.

La solution cristallise en belles aiguilles blanches semblables au sulfate de quinine. Ce sel est très-acide, soluble dans l'eau, entièrement insoluble dans l'alcool et l'éther. Soit à l'état solide, soit en solution, il devient rose à l'air.

L'analyse conduit à le représenter par :

$$PhO^5, HO + C^{12}H^7Az, HO.$$

Il correspond au sel de soude PhO^5, HO, NaO, analysé par M. Graham. Le sel ammoniacal analogue n'existe qu'en solution. Par l'évaporation, on n'obtient, suivant M. Graham, que le phosphate d'ammoniaque ordinaire avec 2 équivalents d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau.

Métaphosphate d'aniline.

On mélange une solution alcoolique ou éthérée d'aniline en excès avec une solution concentrée d'acide métaphosphorique. Il se précipite une masse gélatineuse blanche, qu'on filtre et lave dans l'éther, jusqu'à élimination de l'aniline en excès. On sèche alors dans le vide sur l'acide sulfurique. A l'air, ce sel devient rose et poisseux. Il a une réaction acide, il est soluble dans l'eau, parfaitement insoluble dans l'éther et l'alcool.

La solution de ce sel dissout le métaphosphate d'argent, propriété qui lui est commune avec le métaphosphate de soude. Par l'ébullition, le sel devient rose et le sel d'argent se réduit en partie. Tenue longtemps en ébullition, la solution aqueuse se transforme peu à peu en phosphate d'aniline ordinaire.

L'analyse donna des chiffres qui conduisent à la formule :

$$PhO^5 + C^{12}H^7Az, HO.$$

C'est l'analogue du métaphosphate de soude de M. Graham,

$$PhO^5, NaO.$$

Le métaphosphate d'ammoniaque correspondant n'est connu qu'en solution.

L'auteur se propose d'étudier encore d'autres acides polyatomiques dans leur combinaison avec les alcalis organiques, et de rechercher jusqu'à quel point, dans ce mode d'action, les alcaloïdes se rapprochent des bases minérales.

288. — Recherches sur le chloranile ; par M. Hofmann (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 283).

Nous n'avons d'autre objet que de signaler ici la traduction complète d'un travail de M. Hofmann, dont nous croyons avoir donné une idée suffisante (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 481).

289. — **Acide oxypicrique;** par M. O. L. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 409). — **Acide styphnique, nouveau corps de la série picrique;** par MM. Boettger et H. Will (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 273). — **Identité de ces nouveaux acides;** par M. O. L. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 355). — **Sur les sels des acides nitropicrique, nitrophénisique et chrysolépique;** par M. Rieckher (*Archiv der Pharmacie*, t. XLIV, p. 149, et *Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 236).

L'action profonde de l'acide nitrique sur un grand nombre de substances organiques, conduit à la production d'un acide particulier qu'on a tour à tour désigné sous le nom d'amer de Welter, d'acide carbazotique, picrique, nitropicrique, nitrophénisique, etc.

Sa formule, fixée par les analyses de M. Dumas et par celles de M. Marchand, lui assigne pour composition :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}, HO.$$

Et depuis l'étude que M. Laurent a faite de l'hydrate de phényle (acide carbolique) $C^{12}H^{5}O, HO$, on est autorisé à croire que l'acide picrique s'y rattache directement et en dérive par l'action de 3 molécules d'acide nitrique qui perdent chacune 1 équivalent d'oxygène et enlèvent à l'hydrate de phényle 3 équivalents d'hydrogène :

Hydrate de phényle..... $C^{12}H^{5}O, HO$
Acide picrique..... $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}, O, HO.$

Dans le principe, les substances organiques qui ont fourni l'acide picrique étaient généralement azotées et d'origine animale, la fibrine, la soie, les tissus animaux. Plus tard, un grand nombre de substances organiques ont également donné de l'acide picrique, l'indigo, la salicine, la coumarine, les produits de distillation des végétaux. Des recherches assez récentes ont fait distinguer dans l'action de l'acide nitrique sur plusieurs matières organiques, des acides qui tantôt se confondent par leur composition avec l'acide picrique, et tantôt s'en rapprochent très-manifestement. C'est ainsi que M. Schunck a obtenu avec l'aloès un acide qu'il nomme chrysolépique, et dont la composition n'est pas distincte de celle de l'acide picrique. L'identité n'est pourtant pas admise d'une manière absolue; dans une comparaison de l'acide chrysolépique tiré de l'indigo, avec l'acide nitrophénisique, provenant de l'hydrate de phényle pur, M. Rieckher a essayé de prouver que ces deux acides

offraient dans leurs sels des différences avec l'acide picrique proprement dit.

D'un autre côté, avec l'acide euxanthique (produit retiré du purrée), M. Erdmann a obtenu un acide oxypicrique dont la composition voisine de celle de l'acide picrique en est pourtant bien différente, car elle s'exprime par :

$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}$, HO acide oxypicrique
$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, HO acide picrique.

Ce même acide oxypicrique retiré d'abord du purrée a été obtenu par MM. Boettger et Will, dans le traitement, par l'acide nitrique, de différentes gommes résines, entre autres l'assa fœtida, ainsi que par le traitement des extraits aqueux des bois de Brésil et de sandal. Ils ont primitivement appelé cet acide, *acide styphnique*, mais son identité avec l'acide oxypicrique est maintenant reconnue par la comparaison que M. Erdmann en a faite, et l'acide oxypicrique n'est autre, suivant MM. Boettger et Will, que l'amer ou tanin artificiel obtenu par M. Chevreul.

Il serait facile de rattacher l'acide oxypicrique au groupement phénique de M. Laurent, en admettant que l'acide picrique après sa formation échange encore 1 molécule d'hydrogène contre 1 molécule d'oxygène qui prend sa place. La molécule d'eau ainsi produite resterait incorporée au groupement :

Acide picrique $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}, O + HO$
Acide oxypicrique $C^{12}HO(AzO^{4})^{3}, O, HO + HO$.

Quoi qu'il en soit de ces arrangements moléculaires, nous allons disposer les différents faits étudiés par M. Rieckher, M. Erdmann et MM. Boettger et Will.

Acide oxypicrique. — M. Erdmann obtient l'acide oxypicrique en évaporant la solution nitrique de l'acide euxanthique. Il faut vers la fin entretenir la température un peu au-dessous de 100 degrés, attendu qu'à une température trop élevée l'acide nitrique concentré détruit le nouvel acide et ne laisse que de l'acide oxalique. Ce qui se forme néanmoins d'acide oxalique peut être séparé de l'acide oxypicrique par des cristallisations réitérées. En dernier lieu on purifie l'acide oxypicrique en le dissolvant dans du carbonate d'ammoniaque affaibli et sursaturant la liqueur à chaud par du carbonate d'ammoniaque. On laisse refroidir, et l'oxypicrate d'ammoniaque étant insoluble dans l'excès de carbonate, cristallise en prismes

jaunes quadrangulaires. On décompose ce produit par l'acide hydrochlorique, et on obtient l'acide oxypicrique en aiguilles ou en petites feuilles presque incolores ou jaune pâle.

MM. Boettger et Will prennent l'assa fœtida du commerce, cassée en petits morceaux, et la traitent dans une capsule de porcelaine avec 4 ou 6 parties d'acide nitrique de 1,20 et aussi pur que possible ; ils chauffent alors de 70 à 75 degrés, et retirent soudain la capsule du feu. La résine se dissout ; une réaction violente se manifeste par une production d'écume orangée et de vapeurs rouges. Il faut remuer activement pour empêcher la substance de déborder.

On entretient l'ébullition et l'on remplace l'acide évaporé jusqu'à ce que la solution soit complète.

Si la solution dépose par son mélange avec beaucoup d'eau une poudre grenue au toucher, l'oxydation est terminée ; si l'eau en sépare, au contraire, un précipité floconneux, il faut continuer le traitement par l'acide nitrique. On évapore enfin jusqu'à consistance sirupeuse, on ajoute beaucoup d'eau et après avoir porté le liquide à l'ébullition, on ajoute du carbonate de potasse tant qu'il y a effervescence ; on évite de prendre un excès de carbonate alcalin afin de ne pas dissoudre les parties résineuses qui restent inattaquées.

Après la neutralisation complète on filtre, évapore un peu et on laisse cristalliser. Au bout de quelques heures l'oxypicrate se sépare sous forme de croûte brune ou de fines aiguilles groupées. On purifie ces premiers cristaux par le noir animal. M. Erdmann a purifié de même son oxypicrate d'ammoniaque.

Du sel de potasse on extrait l'acide pur en faisant bouillir les cristaux dans aussi peu d'eau que possible et ajoutant un peu d'acide nitrique. L'acide s'obtient sous forme de poudre d'un jaune blanc, ou de feuilles de fougère ; on le traite d'abord par l'eau froide, puis après dessiccation, par l'alcool absolu bouillant. En quelques heures l'acide purifié se présente en cristaux assez épais et de 3 à 4 lignes de diamètre.

L'acide obtenu dans ces deux modes de préparation se rapproche par beaucoup de points de l'acide picrique ; aussi M. Erdmann se contente-t-il de citer quelques différences ; MM. Boettger et Will s'étendent un peu plus sur cette description.

La forme cristalline rappelle celle de l'arséniate ou du phosphate naturel de plomb. Cet acide est difficile à dissoudre dans l'eau froide, il se dissout un peu mieux dans l'eau chaude ; 1 partie réclame envi-

ron 90 parties d'eau à 25 degrés, selon M. Erdmann : à 62 degrés, selon MM. Boettger et Will.

L'acide n'a une saveur ni amère ni acide, mais astringente et croque sous la dent. La solution aqueuse ou alcoolique teint la peau en jaune, rougit très-fortement le papier de tournesol et décompose facilement les carbonates. Chauffé sur une lame de platine l'acide fond, et en se refroidissant cristallise en masse radiée. Chauffé à une température un peu forte, il exhale des vapeurs inflammables; chauffé subitement, il produit une légère explosion comme de la poudre éparse, et brûle avec une flamme jaune clair.

Les acides nitrique et hydrochlorique concentrés, même bouillants, le dissolvent sans décomposition sensible; le premier le dissout plus facilement que le second; une addition d'eau précipite l'acide intact. Chauffé avec l'acide hydrochlorique concentré, il ne dégage pas de chlore; il est aussi plus soluble dans l'acide acétique concentré que dans l'eau. La lessive de potasse concentrée et bouillante, n'opère non plus aucune décomposition; mais l'eau régale et l'acide sulfurique concentré opèrent à chaud cette décomposition et forment de l'acide oxalique.

MM. Bœttger et Will saupoudrant d'acide oxypicrique un morceau de potassium non oxydé et le soumettant à une légère pression, ont produit une inflammation; le même phénomène ne se produit pas avec le sodium.

Une solution concentrée de l'acide dissout, assez facilement, surtout à chaud, le fer et le zinc métalliques et se colore en vert foncé, mais elle n'attaque pas le cuivre, l'argent, le plomb, l'étain ni le cadmium. Le sulfure de fer se dissout aussi.

L'acide libre n'est pas décomposé par l'hydrogène sulfuré; mais si on chauffe une solution alcoolique avec du sulfure d'ammonium, la teinte jaune claire devient aussitôt d'un brun foncé.

MM. Bœttger et Will n'ont obtenu de l'assa fœtida que 3 pour 100 d'acide.

L'analyse ne laisse aucun doute sur la formule de l'acide oxypicrique :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, HO.$$

Il offre la propriété remarquable de prendre à la place de son équivalent d'eau 1 ou 2 équivalents de base.

Les sels, surtout ceux de baryte et des oxydes métalliques, détonent violemment quand on les chauffe.

Oxypicrate de potasse. — Un demi-volume d'une solution d'acide oxypicrique est d'abord saturé par du carbonate de potasse, et on y ajoute ensuite l'autre moitié de la solution. Le sel cristallise en aiguilles jaunes transparentes et capillaires; quand on les sèche sur le papier, elles se transforment en poudre sablonneuse. A 100 degrés ce sel perd toute son eau; si l'on élève encore la température, il perd d'abord une partie de son acide et éclate avec une grande violence.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, KO + 2HO.$$

Oxypicrate bipotassique. — Celui-ci obtenu de même par le carbonate de potasse s'offre sous forme d'aiguilles oranges, minces et courtes, qui, souvent divergent à partir d'un centre ayant l'aspect d'une verrue. Il ne se dissout pas dans l'eau, mais est néanmoins plus soluble que le picrate de la même base. Il est presque insoluble dans une liqueur contenant de la potasse libre ou du carbonate de potasse.

Il renferme :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + 2KO.$$

Oxypicrate bisodique. — Ce sel plus soluble dans l'eau a la forme d'aiguilles d'un jaune clair. Il perd son eau à 100°. MM. Bœttger et Will n'ont pu obtenir le sel monosodique.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, 2NaO + 5HO.$$

Oxypicrate d'ammoniaque. — On le sépare de la même façon que le sel correspondant de potasse auquel du reste il ressemble.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, AzH^{3}, HO + 2HO.$$

Oxypicrate biammonique. — Il est en aiguilles oranges et plus soluble que le précédent.

Il a pour formule :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + 2AzH^{3} + HO.$$

Cette formule a déterminé M. Erdmann à envisager l'acide comme biatomique et à représenter le sel ammoniacal par

$$C^{12}HAz^{3}O^{14}, 2(AzH^{3}, HO).$$

Mais dans cette hypothèse les sels qui renferment 2 équivalents de base devraient devenir par l'élimination de l'eau

$$C^{12}HAz^3O^{14}, 2MO.$$

Tandis qu'ils restent en réalité :

$$C^{12}H^2Az^3O^{15}, 2MO.$$

Il est très-probable qu'il existe pour l'eau, HO, comme pour le plus grand nombre des oxydes métalliques une combinaison basique non-seulement avec 1, mais encore avec 2 équivalents d'ammoniaque.

$$AzH^3, HO \text{ et } (AzH^3)^2, HO.$$

Le sel biammonique se rattacherait ainsi au second groupement biammoniohydrique.

$$(AzH^3)^2, HO.$$

M. Berzelius a déjà décrit un fluorure qui renferme :

$$FH, (AzH^3)^2.$$

L'attention doit être éveillée sur ce groupement ammonique.

Oxypicrate bibarytique. — On l'obtient aussi à l'aide du carbonate; il est avec le sel de plomb le moins soluble de tous les oxypicrates. A 100 degrés il ne perd que 2 équivalents d'eau.

$$C^{12}H^2Az^3O^{15} + 2BaO + 2HO + 2HO.$$

Oxypicrate bistrontique. — Il est plus soluble que le précédent. A 100 degrés il perd 3 équivalents d'eau.

$$C^{12}H^2Az^3O^{15}, 2SrO + HO + 3HO.$$

Oxypicrate bicalcique. — Il est facilement soluble dans l'eau et perd 4 équivalents d'eau à 100 degrés.

$$C^{12}H^2Az^3O^{15}, 2CaO + 3HO + 4HO.$$

Oxypicrate de magnésie. — Ce sel est très-soluble et d'une cristallisation excessivement difficile. A 100 degrés il perd 9,1 pour 100 d'eau.

Sel de zinc. — Celui-ci est très-hygroscopique et le plus soluble de tous; il cristallise difficilement.

$$2(C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}) + 5ZnO + 5HO + 3HO.$$

Sel de manganèse. — On l'obtient par la décomposition du sel de baryte et du sulfate de manganèse. Il se présente sous forme de grosses tablettes rhombiques et d'un jaune clair. Il rougit quand on le chauffe et perd 10 équivalents d'eau à 100 degrés.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, MnO + 2HO + 10HO.$$

Sel de protoxyde de fer. — On le prépare de même que le précédent. Il est très-soluble, cristallise difficilèment, et les cristaux dont la teinte est d'un noir vert, n'ont pas une forme bien déterminée.

Sel de cobalt. — Celui-ci offre de nouveau la teinte jaune de la plupart des oxypicrates, ainsi que leur forme la plus générale, c'est-à-dire celle de verrues avec des aiguilles divergentes. Il est facilement soluble.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, 2CoO + 3HO + 4HO.$$

Le sel correspondant de nickel a la même forme; celui d'oxyde de cadmium est déliquescent.

Sel de cuivre. — Aiguilles vertes. A 100 degrés il perd 6HO.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, 2CuO + 2HO + 6HO.$$

Sel de plomb. —Aiguilles jaune clair presque insolubles dans l'eau. Ce sel s'obtient par l'acétate neutre de plomb.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + 4PbO + 2HO.$$

Sel d'argent. — On l'obtient par le nitrate d'argent et l'oxypicrate de potasse, à la température de 60 degrés, ou directement par le carbonate d'argent et l'acide, à cette même température.

M. Erdmann obtient son sel d'argent en traitant la solution chaude du sel ammoniacal par le nitrate d'argent. Quand on le laisse cristalliser lentement il a la forme de feuilles d'un jaune brun, représentant parfaitement une branche de palmier. Il ne faut pas le chauffer trop fort quand on le dissout, sinon il se décompose.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15}, 2AgO + HO.$$

Oxypicrate double de cuivre et de potasse. — On sature de carbonate de cuivre une solution d'oxypicrate de potasse. Sa forme est celle des autres oxypicrates, les cristaux sont jaune brun. Il faut éviter l'emploi du noir animal pour les purifier; ce noir entraîne tout le cuivre et ne laisse qu'un sel monoatomique de potasse. Il en est de même des autres sels doubles.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + KO, CuO + HO + 3HO.$$

Sel double de cuivre et d'ammoniaque. — Sa préparation est analogue à celle du précédent; le sel a la même teinte.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + AzH^{3}, HO, CuO + HO + 6HO.$$

Sel double d'oxyde de nickel et de potasse. — Ce sel est peu soluble et s'obtient sous forme de croûte brune cristalline. Il ne perd pas d'eau à 100 degrés.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + KO, NiO + 3HO.$$

Le sel double de nickel et d'ammoniaque est également facile à produire.

Sel double de cobalt et de potasse. — Groupes cristallins bruns en forme de verrue.

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{15} + KO, CoO + HO.$$

Le sel ammoniacal correspondant s'obtient sous forme d'aiguilles jaune brun.

De son côté, M. Erdmann mentionne la préparation de quelques-uns de ces sels. En général ses descriptions s'accordent avec celles de MM. Bœttger et Will. Il a aussi cherché à préparer l'éther du nouvel acide, mais il n'a pas obtenu de résultat satisfaisant.

Dans son examen comparatif des acides chrysolépique, nitrophénisique et picrique, M. Rieckher donne sur plusieurs sels des détails que nous reproduisons.

C'est surtout dans les combinaisons plombiques qu'il trouve des différences; aussi est-ce sur ce point que l'attention doit se fixer: pour apprécier la valeur de ces distinctions, il ne faut pas oublier, sans repousser les remarques de M. Rieckher, que les sels de plomb sont peut-être ceux qui offrent le plus de variation dans leur mode de combinaison.

Acide chrysolépique et chrysolépates.—L'acide chrysolépique fut

préparé d'après le procédé indiqué par M. Schunck, au moyen de l'aloès et de l'acide nitrique.

Chrysolépate potassique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, KO. Grandes aiguilles à quatre pans réfléchissant vivement les couleurs.

Par plusieurs cristallisations successives, le sel devient de plus en plus rouge vif, tandis que la réflexion de la couleur bleue diminue.

Ce sel détone avec violence. Traité par l'acide sulfurique concentré à chaud, il se dégage d'abord de l'eau; puis l'acide se décompose en produisant des vapeurs irritantes.

Chrysolépate barytique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, BaO + 5 ou 6HO. Sel assez soluble, qui cristallise en lames irrégulières dans l'eau et en paillettes groupées avec régularité dans l'alcool; faible de couleur, est jaune par transmission et rouge pourpre par réflexion.

Par l'évaporation spontanée on obtient de grands prismes aplatis. Ils perdent leur eau vers 200 degrés.

Chrysolépate strontique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, SrO + 6HO. Paillettes brillantes possédant un reflet métallique, solubles dans l'eau et l'alcool faible. Elles perdent leur eau à 130 degrés, et commencent à se décomposer vers 230 degrés.

Chrysolépates plombiques. — Sel basique de M. Schunck. D'après ce chimiste, on doit obtenir des paillettes jaunes et brillantes, en mélangeant une solution bouillante d'un sel alcalin avec un excès d'acétate de plomb. M. Rieckher n'obtient dans ces circonstances que des cristaux en aiguilles. Mais en faisant bouillir un mélange de chrysolépate ammonique et d'acétate de plomb, et y ajoutant du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité cesse de se redissoudre, on obtient des paillettes brillantes du sel.

$$2(C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13})3PbO + C^{4}H^{3}O^{3}, PbO.$$

Dissous dans l'eau sous l'influence de l'acide acétique, le sel précédent se décompose et l'on obtient par l'évaporation des paillettes brunes à éclat métallique du sel suivant :

Chrysolépate plombique avec acétate plombique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, PbO + $C^{4}H^{3}O^{3}$, PbO + 3HO. Ces cristaux ne se dissolvent que partiellement dans l'eau bouillante, tandis qu'il se dépose un sel basique. Dans la dissolution concentrée, l'ammoniaque produit un précipité jaune qui devient plus foncé en chauffant, et qui semble identique avec le précipité obtenu par l'ébullition.

Chrysolépate plombique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, PbO + 5HO, à 15 de-

grés; $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, PbO + HO, à 130 degrés. En ajoutant de l'acide chrysolépique à du nitrate plombique, on obtient par l'évaporation lente, des cristaux aciculaires, jaunes par transmission, rougeâtres par réflexion. Ce sel dissous dans l'alcool faible, cristallise en petites aiguilles jaunes. L'ébullition prolongée avec l'eau le décompose et donne naissance à un sel basique insoluble.

Le chrysolépate plombique fond à 130 degrés, devient anhydre à 200 degrés, et brunit en s'altérant à 230 degrés.

Chrysolépate triplombique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, 3PbO. Ce sel qui est un précipité jaune non cristallin, s'obtient soit en traitant le sel neutre à froid par l'ammoniaque, soit en précipitant le chrysolépate ammonique par l'acétate de plomb tribasique.

Chrysolépate quintiplombique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$ + 5PbO. S'obtient en traitant le sel précédent à chaud par l'ammoniaque. Poudre amorphe d'un jaune foncé.

Tous ces sels de plomb détonent par la chaleur, et d'autant plus fortement qu'ils sont plus basiques. Chauffés avec l'acide sulfurique, ils font également explosion.

Chrysolépate sodique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, NaO. Se présente en croûtes cristallines ou en petites aiguilles jaunes striées, beaucoup plus solubles dans l'eau que le sel de potasse.

Chrysolépate argentique. — $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, AgO. Préparé par double décomposition du sel potassique ou ammonique par le nitrate d'argent neutre, il cristallise par le refroidissement en petites aiguilles d'un rouge pourpre. Chauffées, elles se décomposent en fusant et en projetant des étincelles.

Le chlorure calcique ne décompose pas le chrysolépate potassique.

Lorsqu'on mélange du chrysolépate sodique avec du sulfate magnésique et qu'on évapore, on obtient des aiguilles ou paillettes rouges; par une évaporation ultérieure, il se sépare un magma d'aiguilles jaunes qu'on ne peut laver à cause de leur solubilité dans l'eau.

Le chlorure ou le nitrate cuivrique ne sont point précipités par le chrysolépate potassique. L'acide chrysolépique ne dissout qu'une petite quantité d'hydrate d'oxyde de cuivre; par l'évaporation et cristallisation, on obtient des aiguilles d'un rouge foncé.

Par l'évaporation spontanée d'une dissolution d'acide chrysolépique dans un excès d'ammoniaque, le sel se dépose en octaèdres

allongés à base rhombe, d'un bleu foncé par réflexion et d'un jaune brun par transmission. La solution est rouge pourpre avec une teinte brune.

Décomposition de l'acide chrysolépique par l'hydrogène sulfuré. — Une dissolution alcoolique d'acide saturée d'ammoniaque et d'hydrogène sulfuré, évaporée presque à siccité, redissoute dans l'eau et décomposée par l'acide acétique, laisse déposer une substance jaune, cristalline, facilement soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle forme avec la potasse une combinaison très-soluble dans l'eau, et produit avec le nitrate d'argent des cristaux de couleur foncée.

L'*acide nitrophénisique* fut préparé par l'acide nitrique et l'hydrate de phényle pur. Les expériences de M. Rieckher confirment les données de M. Laurent sur cet acide et sur les sels de potasse, de baryte et d'argent. D'après M. Laurent il existe trois combinaisons plombiques, savoir :

A. $2(C^{12}H^2Az^3O^{13}) + 3PbO$.
B. $C^{12}H^2Az^3O^{13} + 2PbO$.
C. $C^{12}H^2Az^3O^{13} + 5PbO$.

En ajoutant à une solution bouillante de nitrophénisate ammonique une solution également bouillante d'acétate plombique, M. Rieckher obtint les deux sels A et B, l'un en petits cristaux pesants, d'un jaune foncé, l'autre en paillettes allongées, d'un jaune clair; mais il ne parvint pas à les séparer.

En rendant acide par l'acide acétique la solution d'acétate de plomb, il n'obtint que les paillettes jaunes claires qui sont des prismes à base rectangulaire.

Il les considère comme :

$$C^{12}H^2Az^3O^{13} + PbO + C^4H^3O^3, PbO + 3HO.$$

Tandis que M. Laurent leur avait assigné la formule :

$$2(C^{12}H^2Az^3O^{13}), 3PbO + 3HO.$$

Ce sel double se distingue du sel chrysolépique correspondant par sa forme cristalline et sa couleur. Il s'obtient également en ajoutant de l'acétate de plomb à la dissolution de nitrophénisate plombique neutre (sel cristallisé en aiguilles concentriques, qui se prépare par le nitrate de plomb et le sel ammonique).

Les acétates de plomb bibasique et sesquibasique précipités par le nitrophénisate ammonique, donnent tous les deux un sel orangé qui est le nitrophénisate de plomb bibasique :

$$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}, 2PbO.$$

Les sels de plomb sont des précipités amorphes, à l'exception du nitropicrate biplombique.

Le sel tribasique $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, 3PbO, s'obtient soit en précipitant l'acétate triplombique par le nitropicrate ammonique, soit en faisant digérer à froid le nitropicrate plombique neutre avec l'ammoniaque.

Le sel quintibasique $C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13}$, 5PbO s'obtient soit en précipitant du nitropicrate ammonique ammoniacal par l'acétate de plomb, soit en faisant digérer à chaud le nitropicrate plombique neutre sur l'ammoniaque.

290. — Sur l'acide phénique nitrobichloré ; par MM. Laurent et Delbos (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1419).

Ce composé s'obtient en traitant d'abord par le chlore, puis par l'acide nitrique, l'huile de houille distillée.

Il est jaune, assez soluble dans l'alcool bouillant, et il cristallise en très-beaux prismes qui appartiennent au même système que l'acide phénique bromobinitré. L'inclinaison de la base sur les pans du prisme est la même dans les deux acides, mais les angles des pans sont très-différents.

Sa composition se représente par :

$$C^{12}H^{3}Cl^{2}, AzO^{4}, O^{2} = C^{12}H^{2}Cl^{2}, AzO^{4}, O, HO.$$

Sa composition se rattache manifestement à l'acide phénique $C^{12}H^{5}O$, HO, 2 équivalents d'hydrogène ont été d'abord remplacés par 2 équivalents de chlore, 1 équivalent d'hydrogène a été ensuite éliminé par 1 équivalent d'oxygène pris sur l'acide nitrique AzO^{5}, HO. Le reste de l'acide nitrique AzO^{4}, est entré dans la constitution de l'acide de MM. Laurent et Delbos.

Cet acide est jaune, il se décompose par la lumière lorsqu'on le chauffe en vase clos.

Sel de potasse. — Il cristallise en lamelles très-éclatantes qui donnent par *réflexion* deux couleurs bien différentes. Dans un sens,

elles sont d'une belle couleur cramoisie; dans l'autre, d'un jaune pur.

La formule de ce sel est :

$$C^{12}H^{2}Cl^{2}, AzO^{4}, O + KO.$$

Sel d'ammoniaque. — Il cristallise en belles aiguilles rouge orangé.

Il renferme :

$$C^{12}H^{2}Cl^{2}, AzO^{4}, O + AzH^{3}, HO.$$

Les autres sels ressemblent entièrement aux nitrophénisates, aux picrates et aux phénates bromobinitrés.

291. — Sur le sucre de palmier de l'Inde ; par M. Stevius (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 345).

Le sucre de palmier se fabrique principalement à Cuddalore, sur la côte de Coromandel. On l'obtient par la concentration de la séve de différentes sortes de palmier, particulièrement du palmier palmyra ou Brah-palm, du palmier-cocotier et du palmier-éventail nain, et dans les pays du Nord, du palmier-dattier sauvage. Cette séve est recueillie pendant la nuit, au moyen d'incisions pratiquées à la partie supérieure de la tige de ces arbres, et on la fait bouillir avant que la fermentation se déclare, après avoir d'ailleurs ajouté de la chaux de coquillage (*chunam*) pour la retarder. Le sirop épaissi, ainsi obtenu, est mêlé de sable et de terre dans la proportion de 10 à 15 pour 100, pour le rendre plus solide, plus transportable et aussi plus lourd.

Ce sucre brut reçoit ordinairement le nom de *jagyary*. Par les procédés ordinaires de raffinage, on en extrait un sucre qui paraît être semblable au sucre de canne.

292. — Action de l'acide sulfurique sur le sucre, par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 254).

M. Filhol a indiqué l'action de l'acide sulfurique sur le sucre comme moyen de produire l'oxyde de carbone (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 41); il évaluait la proportion de l'acide carbonique qui l'accompagne à $\frac{1}{4}$ du volume. M. Marchand a reconnu qu'il se fait en même temps une énorme proportion d'acide sulfureux. Au

commencement de la réaction, le gaz est composé pour 100 parties de :

Oxyde de carbone.....	60
Acide carbonique.....	17
Acide sulfureux.....	23

A la fin du dégagement on a :

Oxyde de carbone.....	17
Acide carbonique.....	20
Acide sulfureux.....	63

Le résidu noir charbonneux ne contient, après un bon lavage, ni soufre ni acide sulfurique; il offre la même composition que la matière noire obtenue par M. Kalinowsky dans l'action prolongée de l'acide sulfurique sur le papier (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 487).

293. — Expériences sur le glucose et sur le sucre de fruits; par M. Soubeiran (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 327).

Le sucre de fruits peut être amené à l'état solide sans perdre son pouvoir rotatoire vers la gauche. Pour qu'il se transforme, il faut qu'il se produise une agrégation régulière par le fait de la cristallisation. Voici les expériences de M. Soubeiran à ce sujet :

1° Du sucre de fruits a été amené à l'état solide par une évaporation au bain-marie; en le redissolvant dans l'eau, il exerçait la déviation vers la gauche comme auparavant : ce fait a été aussi constaté par M. Mitscherlich.

2° Du sucre de fruits a été précipité par l'acétate de plomb ammoniacal; le précipité plombique qui s'est formé a été lavé pour le priver de toute portion de sucre adhérente; le precipité a été soumis à l'action d'un courant d'hydrogène sulfuré qui a séparé le plomb. Le sucre de fruits a été retrouvé dans la liqueur avec sa rotation vers la gauche.

3° Du sucre de fruits a été traité comme précédemment; mais le précipité plombique a été desséché avant d'être décomposé par l'hydrogène sulfuré; le résultat a été le même.

4° Une dissolution alcoolique de potasse caustique a été mélangée à une dissolution alcoolique de sucre de fruits; il s'est séparé une combinaison poisseuse de potasse et de sucre. Cette combinaison,

après avoir été lavée à plusieurs reprises avec de l'alcool, a été mise en contact avec de l'alcool chargé d'un peu d'acide sulfurique. Il s'est séparé du sulfate de potasse, et l'alcool a retenu en dissolution du sucre tournant à gauche.

5° Du sel marin a été dissous dans du sirop de sucre de fruits, et la liqueur a été abandonnée à elle-même dans une pièce sèche et aérée. Au bout de quelques mois, il s'est fait des cristaux réguliers, pareils à ceux que l'on obtient avec le glucose. Les cristaux avaient un pouvoir de rotation à droite. Au moment où la cristallisation s'est faite, le sucre de fruits devenant partie constituante d'un produit cristallisé, son état moléculaire a changé, et son pouvoir rotatoire s'est modifié en même temps. Cette expérience est fort curieuse. Rien n'indique qu'une combinaison chimique se soit opérée entre le sucre de fruits et le sel marin; en tout cas, elle changerait de nature au moment de la cristallisation, puisque c'est du glucose qui existe dans les cristaux.

Analyse du sucre de fruits. — M. Mitscherlich a trouvé que ce sucre desséché à 100 degrés doit être représenté par la formule $C^{24}H^{24}O^{24}$. Suivant M. Soubeiran cette composition s'applique au sucre incristallisable préparé en intervertissant le sucre de canne par l'acide sulfurique de même qu'au glucose fondu à 100 degrés.

Combinaison plombique de glucose et de sucre de fruits. — Pour préparer cette combinaison, M. Soubeiran précipite une dissolution de glucose ou de sucre de fruits par l'acétate de plomb ammoniacal; il emploie ordinairement 20 de glucose, 35 d'acétate de plomb cristallisé, 400 d'eau et 25 d'ammoniaque liquide. Séchée d'abord dans le vide, puis à 100 degrés, elle a fourni des nombres qui conduisent à la formule :

$$C^{24}(HO)^{16}, 8PbO,$$

que l'on ait employé le glucose ou le sucre de fruits.

Cette formule exige 75,6 d'oxyde de plomb, tandis que M. Péligot n'a admis que 66 pour 100 d'oxyde dans le glucose plombique.

Pour trouver la cause de cette différence, M. Soubeiran a varié de diverses manières le mode de précipitation et la quantité d'ammoniaque; il a toujours trouvé ce nombre constant de 74 à 75 pour 100 de base.

La combinaison de chaux avec le glucose ou le sucre de fruits se prépare en mêlant la dissolution de ces sucres avec un lait de

chaux et en filtrant, ajoutant une petite quantité de sucre pour saturer la chaux qui pouvait être en excès, et précipitant par l'alcool.

Dans les analyses des composés de chaux avec le glucose ou avec le sucre de fruits séchés dans le vide, les résultats se sont montrés assez variables.

En cherchant la cause de ces différences, M. Soubeiran a fini par reconnaître qu'elles tenaient à la difficulté d'amener ces composés à un degré fixe de dessiccation. A un certain moment, quand on pèse ces composés 24 à 48 heures après qu'ils ont séjourné dans le vide, on trouve que leur poids n'a pas changé d'une manière sensible; mais si l'on prolonge leur séjour, on reconnaît bientôt, qu'ils perdent encore de l'eau, mais qu'ils ne la perdent qu'avec une extrême lenteur. Il suffira de dire qu'il a fallu laisser dans le vide sec pendant plus de trois mois quelques grammes de ces combinaisons calciques, pour les amener à ne plus perdre par la dessiccation. Il y a une certaine proportion d'eau d'hydratation qui ne se sépare que peu à peu. Lorsque l'on n'est pas averti de cette circonstance on analyse comme identiques des corps qui ne sont pas au même état d'hydratation.

La combinaison de glucose et de chaux qui avait séjourné dans le vide sec jusqu'à ce qu'elle cessât de perdre, a pour formule :

$$C^{24}(HO)^{24}, 4CaO.$$

Pour obtenir *la combinaison de glucose et de baryte*, M. Soubeiran emploie directement la baryte et le glucose en excès ; le précipité formé par l'alcool est lavé promptement, puis desséché dans le vide, d'abord sur la chaux, puis sur l'acide sulfurique.

La combinaison barytique après un séjour de 3 mois dans le vide sec a été analysé par le chromate de plomb.

$$C^{24}(HO)^{24}, 3BaO.$$

Ce composé de baryte, comme celui de chaux perd avec une extrême lenteur son eau d'hydratation, et il est impossible de saisir le moment où l'eau hygrométrique est tout évaporée et où l'eau d'hydratation commence à se dégager. M. Soubeiran ajoute qu'en employant comme l'indique M. Péligot, l'esprit de bois pour dissolvant, on a beaucoup de peine ensuite à le chasser tout à fait.

Combinaison de glucose et de sel marin. — On obtient de fort beaux cristaux avec le sel marin et le glucose extrait du miel. Cette

combinaison séchée à 100 ou à 130 degrés, peut se représenter par

$$C^{24}(HO)^{24}, NaCl.$$

Le même composé séché dans le vide retient 2 équivalents d'eau de plus; cependant, par une dessication très-longue, cette eau peut être chassée aussi bien que par une température de 130 degrés.

En résumé quand le sucre se combine à l'oxyde de plomb, il en prend 8 équivalents, mais il perd 8 équivalents d'eau. Il n'est pas altéré, car on peut l'extraire avec toutes ses propriétés en détruisant la combinaison par l'hydrogène sulfuré ou par l'acide sulfurique. En prenant ce composé plombique pour type, on aurait la série suivante, dans laquelle 1 équivalent de sucre serait uni à 8 équivalents de base :

Sucre dans le sucre plombique.....	$C^{24}Aq^{16}$	
— séché à 100 degrés.....	$C^{24}Aq^{16} +$	Aq^{8}
— plombique.....	$C^{24}Aq^{16} +$	PbO^{8}
— calcique.....	$C^{24}Aq^{16} +$	Aq^{4}, CaO^{4}
— barytique.....	$C^{24}Aq^{16} +$	BaO^{3}, Aq^{5}
— et sel marin.....	$C^{24}Aq^{16} +$	Aq^{7}, sel 1.

Nous ferons remarquer cependant que cette disposition fort simple des combinaisons du sucre, n'est pas complétement en harmonie avec les résultats analytiques contenus dans le travail de M. Soubeiran. Ainsi les combinaisons du glucose avec le sel marin, la chaux et la baryte, contiennent des proportions d'eau qui ne se trouvent pas représentées dans la série qui précède. Peut-être est-ce encore le cas de faire intervenir les bases hydriques.

294.—Conversion du sucre de canne en une substance isomérique avec la cellulose et l'inuline; par MM. Thomas Tilley et Douglas Maclagan (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 12).

On a observé que les boissons dites limonade, orangeade gazeuses, etc., qu'on prépare en comprimant du gaz acide carbonique dans des solutions de sucre aromatisées avec certaines huiles essentielles

et de l'acide tartrique, perdaient dans quelques cas leur fluidité et devenaient épaisses et filantes. Quand on ouvre les bouteilles renfermant ces liquides épaissis, l'expansion de l'acide carbonique n'en chasse le contenu qu'avec difficulté à cause de leur extrême viscosité. Ce changement s'opère fréquemment surtout quand on garde les bouteilles pendant un certain temps.

Afin de séparer la substance à laquelle cette viscosité est due, les auteurs ont fait digérer le contenu des bouteilles dans 6 à 7 parties d'alcool, ils ont précipité ainsi une matière gommeuse qui, après avoir été séchée, est devenue assez dure pour être pulvérisée. A l'état de poudre, on l'a fait digérer dans l'alcool et on l'a lavée avec ce liquide jusqu'à ce qu'il n'y eût plus de dissolution. Séchée à 100 degrés, elle avait un aspect corné et était suffisamment élastique pour rendre la trituration difficile. L'alcool contenait en solution une certaine quantité de sucre brun tout à fait incristallisable et rendu aigre par la présence de l'acide employé dans la fabrication. La substance gommeuse traitée par l'eau froide, a repris lentement son aspect primitif. Traitée par une grande quantité d'eau bouillante, elle forme un mucilage qui filtre avec difficulté. L'iode ne produit aucun effet. Le réactif de Trommer pour la dextrine, le sucre et la gomme, n'indique la présence d'aucune de ces substances. Avec l'acide nitrique elle produit de l'acide oxalique, et par la combustion elle laisse 1,37 de cendres.

Elle donne avec l'oxyde de plomb une combinaison qui contient 55,80 d'oxyde de plomb.

Son analyse a fourni des nombres qui s'accordent avec la formule $C^{24}H^{21}O^{21}$. Cette substance est donc isomérique avec la cellulose et l'inuline. Elle se forme évidemment aux dépens du sucre par élimination d'eau.

2 équivalents de sucre.....	$C^{24}H^{22}O^{22}$
— 1 — d'eau.....	$-H\ O$
Substance gommeuse.....	$C^{24}H^{21}\ O^{21}$.

295.—Transformation du sucre en graisse au moyen de la bile; par M. Meckel (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII p. 96, et t. LIX, p. 74).

Cette conversion curieuse ne s'effectue pas comme M. Meckel l'a-

vait annoncée, et le corps qu'il avait pris pour de la graisse, est simplement un produit de décomposition de la bile.

296. — Transformation du sucre de lait en acide lactique; par M. Wackenroder (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 257).

Le blanc d'œuf frais dissous dans l'eau distillée ne paraît pas susceptible de transformer le sucre de lait en acide lactique, lorsqu'au contraire le blanc d'œuf a été coagulé et est devenu acide par son contact avec l'eau, il est très-propre à la fermentation lactique. L'albumine végétale séparée de la chlorophylle agit immédiatement sur le sucre de lait.

M. Wackenroder pense que l'acide libre des bières que l'on prenait précédemment pour de l'acide malique est de l'acide lactique; cet acide ne se trouverait pas seulement dans les bières dont la fermentation est terminée; mais le moût récent, et peut-être le malt lui-même en contiendraient aussi une certaine quantité.

297. — Note sur la préparation facile et économique de la mannite; par M. Giovani Ruspini (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 116).

On fait fondre au feu six livres (de 12 onces ou 2,300 gr. environ) de manne en sorte (Géracy) avec environ la moitié de son poids d'eau de pluie, dans laquelle on a préalablement battu un blanc d'œuf; on fait bouillir quelques minutes, et on passe à travers une chausse de laine.

Le liquide ainsi obtenu se solidifie par le refroidissement. Il présente alors les caractères suivants : masse de couleur brun pâle, qui, par la trituration, se résout en un liquide pultacé et semblable à du miel commun.

C'est après avoir transformé la manne en cet état, que M. Ruspini en sépare la mannite par deux procédés différents.

Après avoir fortement exprimé dans un sac de toile la manne préparée comme il vient d'être dit, l'auteur fait sécher la manne grenue et presque blanche qui reste dans le sac (la partie filtrée est au contraire très-colorée) et la réduit en poudre; il fait ensuite dissoudre celle-ci dans de l'alcool à 26°,13, et quand la dissolution est bouillante, il y ajoute du noir d'os et la filtre immédiatement au papier, en ayant soin de laisser tomber le liquide filtré dans une

capsule de porcelaine où la mannite cristallise par le refroidissement. Il a ainsi obtenu 30 onces de cristaux (960 gr.) qui sont blancs comme la neige et resplendissants comme la nacre de perle.

L'alcool séparé par la filtration, et celui qu'on peut encore obtenir en pressant légèrement les cristaux, peut être mis de côté pour une autre opération, ou bien encore on peut le distiller et en séparer ainsi de la mannite qu'il tient encore en dissolution ; mais comme cette dernière est toujours colorée, il faut la redissoudre et la blanchir de nouveau, ou, ce qui vaut mieux, la conserver pour une nouvelle opération.

Le deuxième procédé diffère du premier en ce qu'au lieu de dessécher le gâteau de mannite amorphe pour le traiter ensuite par l'alcool, on commence par y ajouter un poids d'eau froide à peu près égal au sien, et on exprime de nouveau.

On obtient ainsi un produit qui est sensiblement moins coloré qu'il n'était avant cette dernière purification. Le liquide coloré qui s'en est écoulé peut être ajouté à celui de la première opération.

Enfin, au lieu de dissoudre cette mannite blanche et amorphe dans l'alcool, on la dissout dans une suffisante quantité d'eau bouillante additionnée de charbon animal ; on filtre le liquide bouillant au-dessus d'une capsule de porcelaine qu'on reporte sur le feu, afin de faire évaporer la solution jusqu'à pellicule ; puis on la retire pour laisser la cristallisation se former. Les cristaux ainsi obtenus sont beaucoup plus volumineux que ceux qui sont déposés d'une solution alcoolique. Ce sont des prismes quadrangulaires tronqués d'une blancheur et d'une transparence parfaites.

298. — Note relative aux moyens de simplifier l'analyse des sucres et liqueurs sucrées; par M. Clerget (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1138). — **Note en réponse à M. Dubrunfaut;** par M. Clerget (*ibid.*, t. XXIII, p. 100). — **Analyse des sucres au moyen du phénomène de polarisation;** par M. Clerget (*ibid.*, t. XXIII, p. 256). — **Procédé pour l'évaluation du rendement des sucres bruts et substances saccharifères;** par M. Clerger (*ibid.*, t. XXIII, p. 513). — **Sur quelques phénomènes rotatoires et quelques propriétés du sucre;** par M. Dubrunfaut (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 99).

La question commerciale des sucres laisse encore à résoudre bien des problèmes qui intéressent également la fabrication et le contrôle que l'administration doit y apporter.

Les travaux de M. Clerget ont pour objet de faire passer dans la pratique industrielle les procédés de mesurages empruntés par M. Biot aux phénomènes de polarisation, et déjà décrits avec tant de précision par cet illustre physicien. Ces recherches prennent ainsi un caractère spécial qui ne permet guère de les analyser : il faut y recourir et elles ne seront jamais trop complètes, lorsqu'on voudra les appliquer et en tirer parti.

La note de M. Dubrunfaut est relative au même sujet : cet industriel habile s'est surtout occupé du déplacement énorme que la chaleur fait subir au plan de polarisation. Il insiste en outre sur un grand nombre de détails intéressants.

299. — Procédé saccharimétrique ; par M. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 936).

Ce procédé est fondé d'une part sur la dissolution de la chaux en proportion fixe par le sucre, combinaison renfermant $2(C^{12}H^{11}O^{11}) + 3CaO$, et d'une autre part sur la conversion du glucose en produits acides par le contact des terres et des alcalis. Voici d'ailleurs les indications que fournit M. Péligot.

Pour faire l'essai d'un sucre brut, on pèse 10 grammes de ce sucre et on les fait dissoudre dans 75 centimètres cubes d'eau ; on ajoute peu à peu à cette dissolution, que l'on fait dans un mortier de verre ou de porcelaine, 10 grammes de chaux éteinte et tamisée ; on broie pendant huit à dix minutes, puis on jette le mélange sur un filtre pour séparer la chaux non dissoute ; cette base ayant été employée en excès. Il est bon de verser une seconde fois sur le filtre la liqueur qui vient de passer, afin d'arriver à dissoudre rapidement toute la chaux que peut prendre le sucre.

On prend avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de saccharate de chaux ; on les étend de 2 à 3 décilitres d'eau ; on verse dans cette liqueur quelques gouttes de teinture bleue de tournesol puis on la sature exactement avec une dissolution titrée d'acide sulfurique. Cette liqueur d'épreuve contient par litre 21 grammes d'acide sulfurique pur, à 1 équivalent d'eau. Un litre de cette liqueur sature la quantité de chaux qui est dissoute par 50 grammes de sucre.

La dissolution normale d'acide sulfurique est d'abord introduite dans la burette des essais alcalimétriques ou bien dans une burette graduée en centimètres cubes dont chacun est divisé en dix parties.

On emplit la burette jusqu'à zéro, puis on verse la liqueur acide dans la dissolution alcaline, qu'on agite sans cesse, jusqu'à ce que la teinte bleue de cette dernière vire au rouge, sous l'influence des dernières gouttes de la liqueur d'épreuve.

En lisant sur les divisions de la burette la quantité d'acide sulfurique normal qu'il a fallu employer pour atteindre ce point de saturation, on a la quantité de chaux, et, par suite, de sucre contenue dans la dissolution de saccharate de chaux; on connaît le volume total de cette dissolution au moyen de la table dressée par M. Payen pour apprécier les volumes fournis par des poids déterminés de sucre et d'eau.

Mais il arrive quelquefois qu'on introduit frauduleusement du glucose granulé dans les sucres bruts destinés au raffinage. Pour constater cette fraude, de même que pour analyser les mélasses et les sucres du commerce de qualité inférieure, lesquels contiennent des proportions variables de glucose qui résulte de l'altération partielle du sucre ordinaire par suite des procédés qui servent à l'extraire ou à le raffiner, pour analyser, dit M. Péligot, un produit contenant du sucre ordinaire et du glucose, on procède d'abord comme il vient d'être indiqué pour les sucres bruts. Après le premier essai alcalimétrique, on introduit dans une fiole à médecine une partie du liquide alcalin qu'on chauffe jusqu'à 100 degrés, au bain-marie, pendant quelques minutes. Si cette liqueur ne contient que le saccharate de chaux produit par le sucre ordinaire, elle se trouble par l'action de la chaleur, en vertu de la propriété si curieuse que possède ce composé calcaire de se coaguler, de même que l'albumine de l'œuf, quand on le chauffe à 100 degrés. Mais ce trouble disparaît par le refroidissement de la liqueur, et celle-ci ne prend pas une teinte plus foncée que celle qu'elle possédait avant d'avoir été chauffée; en la soumettant à un second essai alcalimétrique après qu'elle sera refroidie, on retrouve son titre primitif.

Mais si les produits sucrés contiennent du glucose, la dissolution, chauffée au bain-marie, prend une teinte brune; elle fournit un dépôt brun qui ne disparaît point par son refroidissement; si le glucose est en forte proportion, elle développe une odeur prononcée de sucre brûlé : enfin, le deuxième essai alcalimétrique accuse une quantité de chaux moins considérable que le premier; cette quantité appartient tout entière au sucre ordinaire; la chaux dissoute à froid par le glucose ayant donné naissance à des sels neutres sur lesquels la liqueur normale d'acide sulfurique n'a pas d'action.

Dans le cas où l'on aurait affaire à du glucose pur, le premier essai alcalimétrique, après que le liquide sucré a été broyé à froid avec la chaux, donnerait à peu près le même titre alcalin qu'avec le sucre ordinaire; le deuxième essai, fait avec une portion de la liqueur chauffée à 100 degrés, indiquerait la même quantité de chaux que celle qui aurait été dissoute par un égal volume d'eau pure. Cette quantité est très-petite; elle sature quatre centimètres cubes de la dissolution normale d'acide sulfurique par décilitre. Quoique la liqueur soit alors colorée en brun, on peut saisir facilement son point de saturation, en ayant soin d'ajouter un peu plus de teinture de tournesol, et de s'arrêter au moment où la dissolution, qui devient verdâtre, prend une teinte plus claire par l'addition de l'acide sulfurique.

L'essai des liqueurs sucrées se fait en opérant comme il vient d'être indiqué, on doit seulement avoir la précaution d'opérer sur des liqueurs marquant de 6 à 8 degrés de l'aréomètre de Baumé. Les jus de betterave et de canne se trouvent naturellement dans ces conditions. En employant des dissolutions plus étendues, on risque de ne point dissoudre rapidement toute la chaux qu'elles peuvent prendre; si elles sont trop concentrées, elles deviennent trop visqueuses pour bien filtrer. La quantité de chaux éteinte employée pour ces liquides doit être telle, que son poids soit à peu près égal à celui du sucre qu'on présume exister dans le produit à essayer; cette quantité est indiquée approximativement par le degré aréométrique de la liqueur.

300. — Détermination de l'amidon contenu dans quelques aliments; par M. Krocker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 212).

La fécule a été convertie en sucre, puis en alcool et en acide carbonique; l'acide carbonique était recueilli et dosé dans un appareil analogue à celui que MM. Fresenius et Will ont appliqué à l'essai alcalimétrique des soudes et des potasses. M. Krocker a admis que l'amidon exprimé par $C^{12}H^{10}O^{10}$ laissait échapper 4 équivalents d'acide carbonique $4(CO^2)$. De la fécule de haricots bien pure a donné par l'expérience un nombre qui confirme pleinement cette supposition.

Quant au procédé, il consiste à peser de 3 à 6 grammes de substances que l'on délaye dans l'eau et auxquels on ajoute 15 gouttes environ d'un acide sulfurique composé de 5 parties d'eau

1 partie d'acide monohydraté. On fait bouillir jusqu'à ce que l'iode cesse d'indiquer la présence de l'amidon; on évapore en consistance sirupeuse ; on neutralise l'acide sulfurique par du tartrate de potasse qui forme de la crème de tartre propre à stimuler la fermentation; on ajoute enfin 20 grammes de ferment frais. On s'assure, par une expérience parallèle faite avec une quantité plus forte de ferment, de la proportion d'acide carbonique qu'il faut lui attribuer.

La réaction est terminée au bout de quatre à cinq jours. Voici les nombres que fournit M. Krocker :

Pour 100 parties de substance sèche.

	Amidon.		Gluten albumine.
	1re exp.	2e exp.	
Amidon pur de haricots.....	99,96		—
Farine de froment.....	65,21	66,16	19,16
Autre variété.....	66,93	67,42	13,54
Autre variété.....	57,70	57,21	21,97
Froment de Talavera.....	55,92	56,59	16,54
Froment de Whitington.....	53,06	51,84	17,11
Id. de Sandomie.....	53,83	52,92	17,18
Farine de seigle.....	61,26	60,56	11,94
Autre variété.....	54,84	54,12	18,71
Autre variété.....	57,07	57,77	
Seigle (*secale cereale*).....	45,39	44,80	17,75
Seigle (*secale cer. arund.*).....	47,71	47,13	15,77
Avoine.....	37,93	36,90	18,00
Avoine du Kamschatka.....	39,55	40,17	15,26
Farine d'orge de Darmstadt.....	64,63	64,18	
Orge.....	38,62	37,99	17,81
Orge de Jérusalem.....	42,66	42,03	14,74
Farine de sarrasin.....	65,05		6,89
Sarrasin.....	43,80	44,45	9,96
Farine de maïs.....	77,74		13,66
Maïs.....	65,88	66,80	14,68
Millet.....	55,51	53,76	13,22
Riz de Giessen.....	85,78	86,63	7,40
Haricots.....	37,71	37,79	28,54
Pois.....	38,81	38,70	28,22
Lentilles.....	39,62	40,08	

Pour 100 parties de substances sèches que M. Krocker a encore examinées, il a trouvé :

	Amidon.		Gluten albumine.	Eau.
Pommes de terre de Giessen.....	23,20	22,80	2,37	68,94
Pommes de terre blanches de Giessen.	18,14	17,98	2,49	74,95
Id. violettes id.....	16,48	16,09		76,80

	Sucre.		Gluten albumine.	Eau.
Betteraves rouges.....	10,20	10,48	3,03	81,61
Betteraves.....	12,22	12,31	2,04	82,25

301. — Emploi de l'oxalate d'alumine dans la fabrication des sucres ; par M. Mialhe (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 301). — **Même sujet ;** par MM. Thomas et Dellisse (*ibid.*, t. XXII, p. 495).

La défécation des jus sucrés y introduit de la chaux qui réagit sur le sucre de raisin et détermine une coloration rouge plus ou moins marquée. M. Mialhe propose de parer à cet inconvénient par l'emploi de l'oxalate d'alumine ; la chaux se précipiterait à l'état d'oxalate, et en même temps l'alumine mise en liberté, agirait comme matière décolorante. MM. Thomas et Dellisse ont réclamé au sujet de cette communication ; ils assurent que depuis plusieurs années ils ont reconnu l'efficacité de l'acide oxalique pour précipiter la chaux, tandis que l'emploi de l'oxalate d'alumine présente des inconvénients assez notables.

302. — Différence entre l'amidon de pommes de terre et celui de froment ; par M. Redwood (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 84).

L'amidon de froment broyé avec de l'eau, donne un liquide qui, après la filtration, ne se colore pas en bleu par la teinture d'iode, mais en jaune ou en rouge pâle ; l'amidon de pommes de terre, traité de la même façon, donne un liquide qui se colore en bleu.

303. — Note sur l'amidon extrait par macération de la farine de riz, dans une solution de soude caustique (*Journal de Chimie médicale*, t. II, p. 4).

L'amidon obtenu par cette nouvelle méthode, se présente en ai-

guilles prismatiques du plus beau blanc. Examiné au microscope, il est formé de petits granules assez réguliers et diaphanes.

Une portion de cet amidon a été calcinée dans un tube avec une certaine quantité de potassium. Le résidu charbonneux dissous dans l'eau distillée, a été essayé par une solution de persulfate de fer ; il n'a pas été possible d'y reconnaître la plus petite quantité de cyanure. Ce fait démontre donc l'absence de *toute matière azotée* dans l'amidon retiré du riz par le procédé indiqué.

La matière animale azotée du riz que la solution de soude rend soluble dans l'eau, précipitée par un acide, se présente en flocons grisâtres, qui n'ont aucune adhérence les uns aux autres. Ces flocons se rapprochent davantage de l'albumine que du gluten de la farine de froment ; séchés, ils se réduisent par la dessiccation et la compression en une matière d'un jaune brunâtre, cassante, analogue à la colle forte par cet aspect seulement.

304. — Note sur l'amidon normal des toiles de chanvre ; par M. Malaguti (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 168).

Les toiles que reçoit la marine, doivent être collées à la gomme arabique et sans amidon. Cette distinction paraît facile à établir si l'on admet que les chanvres ne contiennent pas naturellement de l'amidon ; mais, dans le cas contraire, il y a là une difficulté qu'il semble assez délicat de lever. Or, c'est précisément ce qui a lieu ; l'amidon peut exister normalement dans le chanvre, et M. Malaguti est parvenu à distinguer l'amidon naturel de celui qui a été incorporé.

Il termine son travail par le résumé suivant.

« Il résulte de ces faits :

« Que certaines toiles de chanvre, quoique collées à la gomme arabique peuvent, néanmoins, bleuir par la teinture d'iode, et donner la réaction due à la présence de l'amidon ;

« Que la cause de cette propriété tient à la présence d'amidon normal, dans la matière textile qui a servi à la confection des toiles ;

« Que les fils de chanvre écrus, que l'on trouve dans le commerce, sont quelquefois dépourvus d'amidon, et quelquefois en contiennent des quantités très-sensibles ;

« Que l'amidon contenu dans les fils écrus, tantôt est éliminé par le blanchissage opéré à une température de beaucoup inférieure

à l'eau bouillante, et tantôt exige un blanchissage et des lavages à une température voisine de 100 degrés;

« Que la cause de la présence de l'amidon dans les fils écrus, tient probablement à des accidents de rouissage, ou peut-être même à des conditions particulières de la plante textile;

« Que les toiles naturellement amylacées abandonnent à l'eau bouillante 1 milligramme environ d'amidon par centimètre carré, tandis que les toiles collées à l'amidon en abandonnent $3^{mill.},50$;

« Que le moyen technique pour distinguer les toiles naturellement amylacées des toiles collées à l'amidon, consiste dans l'emploi successif du charbon animal et de l'iode;

« Enfin que le charbon animal ordinairement, dans certaines conditions particulières, absorbe environ 9 millièmes de son poids d'amidon dissous. »

Voici d'ailleurs les détails du procédé opératoire fournis par l'auteur :

« Je coupe en petits morceaux 4 centimètres carrés d'une toile bleuissant par l'iode, et je les introduis dans un matras avec 30 grammes d'eau; je fais bouillir jusqu'à la réduction d'un tiers, j'introduis 1 gramme de charbon animal ordinaire, j'agite et puis je filtre immédiatement. La liqueur filtrée, dont le volume doit être de 10 centimètres cubes environ, une fois refroidie, est essayée par la teinture d'iode; s'il se manifeste une coloration bleue très-franche, la toile essayée est collée à l'amidon ; s'il ne se manifeste aucune coloration, excepté celle qui est due à l'iode même, la toile essayée est naturellement amylacée.

« Voici l'explication du procédé :

« Le noir animal du commerce dont je me suis servi, peut absorber jusqu'à 9 millièmes d'amidon ordinaire. En effet, si l'on fait bouillir 1 décigramme d'amidon (qui contient 8 pour 100 d'eau), dans 100 grammes d'eau, on aura ainsi une liqueur dont chaque centimètre cube renfermera 1 milligramme d'amidon. Or, 9 centimètres cubes de cette dissolution, mêlés à 1 gramme de charbon animal, chauffés jusqu'à l'ébullition, filtrés, refroidis et enfin essayés par l'iode, ont donné une faible teinte rouge légèrement violacée, à peine sensible. La même expérience, répétée avec 10 centimètres cubes de la liqueur titrée, a produit une teinte violette bien prononcée. La même expérience, faite avec 8 centimètres cubes, n'a produit aucune coloration.

« Le charbon animal peut donc absorber, tout au plus, 9 millièmes d'amidon ordinaire, dans les circonstances de l'expérience précédente. »

305. — Mémoire sur le ligneux, les incrustations ligneuses et la pectine ; par MM. Poumarède et Figuier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 918).

Les auteurs ont analysé d'abord le ligneux sous ses différents états, ils en signalent ensuite la modification suivante : si l'on plonge pendant une demi-minute au plus du papier joseph dans de l'acide sulfurique à 66 degrés, qu'on le lave aussitôt pour arrêter l'action de l'acide et qu'on le laisse ensuite quelques instants dans de l'eau contenant un peu d'ammoniaque, on obtient une substance qui donne au toucher l'impression grasse et molle des substances animales tant qu'elle est humectée d'eau ; desséchée, au contraire, elle offre la rigidité et l'aspect du parchemin. La composition du ligneux reste la même.

Incrustations ligneuses. — Au lieu d'agir, comme l'a fait M. Payen, à une température de 250 degrés, on traite la sciure de bois par une lessive de soude marquant 36 degrés, on ajoute de l'eau au mélange et l'on précipite par l'acide hydrochlorique ; le produit lavé est dissous dans la soude faible, filtré et précipité par l'acide hydrochlorique avec addition d'alcool ; on traite enfin par l'alcool et l'éther qui enlèvent quelques matières solubles. Cette substance ne compose évidemment pas toute la matière incrustante, mais elle offrirait, suivant MM. Poumarède et Figuier, une composition curieuse qui serait celle du ligneux et de l'amidon : ils la rapprochent de la pectine qui serait elle-même, suivant leurs analyses, identique de composition avec le ligneux. M. Gerhardt a réclamé la priorité d'invention pour cette identité de la pectine qu'il n'avait pas analysée, il est vrai, mais dont il avait *prédit* la formule.

Des travaux ultérieurs apprendront sans doute comment les analyses de MM. Poumarède et Figuier et les prédictions de M. Gerhardt se concilient avec les recherches récentes de M. Mulder, qui établissent que l'acide pectique ne contient nullement l'hydrogène et l'oxygène dans le rapport qui constitue l'eau, et doit se représenter par $C^{14}H^{10}O^{13}$. (Voir *ci-après*, p. 462.)

COTON POUDRE.

306.—Coton nitrique, fulmi-coton, pyroxyline, pyroxyle; par MM. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 806, 983).—Pelouze (*ibid.*, t. XXIII, p. 809, 837, 861, 892, 902, 1020, et t. XXIV, p. 2).—Piobert et Morin (*ibid.*, t. XXIII, p. 811). —Piobert (*ibid.*, t. XXIII, p. 903).—Morin (*ibid.*, t. XXIII, p. 862).—Séguier (*ibid.*, t. XXIII, p. 862, 1047).—Séguier et Clerget (*ibid.*, t. XXIII, p. 906).—Avéros (*ibid.*, t. XXIII, p. 874).—Schoenbein (*ibid.*, t. XXIII, p. 983).—Mougey (*ibid.*, t. XXIII, p. 879).—Payen (*ibid.*, t. XXIII, p. 905, 999, 1088, 1096).—Gaudin (*ibid.*, t. XXIII, p. 980, 1099). —Fordos et Gélis (*ibid.*, t. XXIII, p. 982).—Becker (*ibid.*, t. XXIII, p. 983).—Morel (*ibid.*, t. XXIII, p. 1043).—Ménard et Flores-Domonte (*ibid.*, t. XXIII, p. 1087).—Combes et Flandin (*ibid.*, t. XXIII, p. 1090). —Figuier et Poumarède (*ibid.*, t. XXIII, p. 1090).—Salmon (*ibid.*, t. XXIII, p. 1117).—Vankercknoff (*ibid.*, t. XXIII, p. 1140).—Cottereau (*ibid.*, t. XXIII, p. 1157).—Wrij (*ibid.*, t. XXIV, p. 19).—Bonjean (*ibid.*, t. XXIV, p. 22).

Nous n'entreprendrons pas de reproduire toutes les communications auxquelles le coton poudre a donné lieu; ce serait une monographie qui, pour être complète, devrait contenir une foule de détails inscrits à la hâte et souvent contradictoires; on y trouverait, au contraire, fort peu de faits bien établis et d'un véritable intérêt scientifique. Nous tâcherons de choisir parmi ces derniers.

M. Schœnbein a eu la première idée de tirer parti de la force explosive que l'on communique au coton en le combinant aux produits oxygénés de l'azote. Cette idée a été accueillie avec une faveur particulière : la facilité que présente la préparation des produits et le spectacle d'un coton qui conserve sensiblement toutes ses propriétés extérieures, bien qu'il soit doué d'une combustibilité merveilleuse, ont certainement contribué à exciter le zèle de quelques chimistes et la curiosité publique.

Remarquons toutefois que dès 1833, M. Braconnot avait découvert dans l'action de l'acide nitrique sur l'amidon, le coton, le linge, la gomme, etc., une matière particulière qu'il nomma *xyloïdine*, et qui était douée d'une grande combustibilité. Quelques années plus tard, M. Pelouze observa que le papier, ainsi que les tissus de lin et de coton, s'unissaient directement à l'acide nitrique concentré sans qu'il fût nécessaire de les y faire dissoudre, et donnaient ainsi

des tissus très-combustibles sans altération profonde de leur aspect.

Tous ces produits étaient bien connus dans les laboratoires sans qu'on eût jusqu'alors songé à les employer comme moyen balistique. C'est là que réside réellement la nouveauté des tentatives.

Préparation du coton poudre.

On a décrit jusqu'à présent trois méthodes de préparation parmi lesquelles nous ne saurions faire figurer celle de M. Schœnbein qui la tient secrète.

1° *Acide nitrique fumant.* —On prend l'acide au maximum de concentration : la présence de l'acide nitreux qu'il est si difficile d'éviter à ce degré d'hydratation, ne paraît exercer aucune influence sur la nature du produit. M. Braconnot prolongeait la réaction jusqu'à ce que la matière organique fût dissoute dans l'acide, et la précipitait ensuite par l'eau. M. Pelouze a reconnu qu'il suffisait d'une immersion de quelques instants pour que l'acide nitrique fût combiné. On retire immédiatement le tissu qui conserve alors toutes ses propriétés extérieures, et on le lave à grande eau. L'acide s'affaiblit promptement et a besoin d'une concentration nouvelle pour servir à d'autres opérations. Quand on remplace le coton par le papier, il faut tremper les feuilles une à une et les laver ensuite, autrement elles s'agglutinent.

2° *Mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique.* — M. Knopp a proposé l'addition de l'acide sulfurique : on mélange parties égales d'acide sulfurique du commerce et d'acide nitrique fumant, puis on plonge dans le liquide tout le coton qui peut y tremper. On recouvre le vase avec un plateau de verre, et on laisse le tout en repos pendant quelques minutes ; on exprime ensuite le coton et on le lave comme dans la méthode précédente. L'action du mélange devient encore plus certaine en employant avec l'acide sulfurique de l'acide nitrique déjà concentré.

3° *Mélange d'acide sulfurique et de nitrate de potasse.* — M. Gaudin pulvérise le salpêtre raffiné auquel il ajoute assez d'acide sulfurique du commerce à 66 degrés pour former une bouillie claire. Après quelques minutes, quand le mélange est épaissi, on ajoute encore de l'acide sulfurique jusqu'à ce que la liqueur ait la consistance du sirop ; on y plonge alors le coton que l'on tasse bien ; il se fait une masse compacte qui doit être lavée au bout de quelques minutes.

Le coton poudre obtenu par ces différentes méthodes doit être desséché après le lavage avec de grandes précautions ; on a déjà à regretter de nombreux accidents survenus pendant cette période de la préparation.

M. Payen a fait une remarque fort importante sur ce mode de dessiccation : il a constaté que les courants d'air chauffés par l'intermédiaire des plaques métalliques ou des maçonneries, enflamment le coton sans que la température dépasse en moyenne 25 ou 30 degrés, tandis que la chaleur transmise par la vapeur ou l'eau bouillante aux surfaces métalliques n'a jamais occasionné d'accidents, même à une température voisine de 100 degrés. Une étuve à courant d'air, chauffée à 30 ou 36 degrés par circulation d'eau ou de vapeur, semblerait donc offrir le plus de sécurité.

Une bonne préparation fournit un coton parfaitement blanc, un peu plus rude au toucher que le coton ordinaire ; il s'enflamme au contact de la moindre étincelle, et brûle soudainement sans laisser de résidu. Cette combustion a lieu à une température assez basse pour qu'on puisse la communiquer à travers une feuille de papier qui demeure intacte ; elle est assez rapide pour se faire sur la peau sans aucune sensation douloureuse. Le microscope ne permet de découvrir aucune différence de structure entre le coton nitrique et le coton primitif.

Le produit obtenu par le nitrate de potasse et l'acide sulfurique laisse un très-faible résidu et s'enflamme un peu moins vivement.

L'explosion du coton nitrique s'accompagne d'une expansion de gaz parmi lesquels se reconnaissent l'acide carbonique, l'oxyde de carbone, le bioxyde d'azote, la vapeur d'eau ; MM. Fordos et Gélis signalent également l'existence d'un produit cyanique. Le coton poudre s'altère assez promptement par la chaleur ; vers 100 degrés, il répand déjà une odeur nitrique très-prononcée ; maintenu pendant une heure de 100 à 110 degrés, il peut perdre 10 pour 100 de son poids ; il jaunit alors, devient très-friable, et peut s'enflammer subitement avec une extrême énergie.

L'eau froide ou bouillante est sans action sur le coton poudre si prolongé que soit son contact. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Le mélange d'alcool et d'éther convertit ce coton, suivant la remarque de MM. Ménard et Flores-Domonte, en une masse gommeuse assez fluide qui, par l'évaporation, laisse à la surface des objets un vernis incolore et transparent. Sous ce nouvel

état, le coton nitrique conserve toutes ses propriétés explosives; il est entièrement soluble dans les éthers acétiques de l'alcool et du méthylène; il suffit d'une très-petite quantité de dissolvant pour que la combinaison nitrique puisse se séparer ainsi de toute autre matière étrangère. L'acétone transforme immédiatement le coton poudre en une gelée transparente qui est coagulée par l'eau en flocons blancs; un excès d'acétone dissout complétement le coton nitrique. L'acide nitrique concentré est aussi un dissolvant à la température ordinaire et sans coloration; l'acide affaibli peut également le dissoudre sans coloration, pourvu qu'on ne dépasse pas la température de 100 degrés. Le coton poudre disparaît encore dans une lessive alcaline, et cette dissolution n'est précipitée, ni par l'eau, ni par les acides. Quand l'on a opéré la dissolution du coton poudre dans l'acide nitrique monohydraté, l'eau en précipite la xyloïdine de M. Braconnot; mais si l'on verse dans cette dissolution de l'acide sulfurique, il se forme, suivant M. Wrij, un précipité de propriété identique avec le coton poudre. L'acide acétique concentré dissout la xyloïdine tandis que le coton poudre y est insoluble.

M. Cottereau a encore constaté que le protosulfate de fer se colorait au contact du coton poudre et de la xyloïdine; la brucine et la morphine n'y décèlent pas au contraire la présence des combinaisons nitriques.

Composition. — Dans l'action de l'acide nitrique très-concentrée sur le coton, celui-ci augmente considérablement de poids. Cet accroissement, que M. Pelouze avait fixé d'abord à 169, paraît s'élever en réalité à 175 pour 100 de matière sèche; cette augmentation est la même avec le coton purifié et le papier à filtre le plus pur (*papier Berzelius*).

Ce fait s'explique par la composition du produit; il paraît en effet, d'après les dernières analyses de M. Pelouze, que la formule se représente exactement par :

$$C^{24}H^{17}O^{17},5(AzO^{5}).$$

Deux molécules de ligneux $2(C^{12}H^{10}O^{10})$ ont perdu 3 équivalents d'eau qui se trouvent remplacés par $5(AzO^{5})$. On peut considérer également que les 5 équivalents d'acide nitrique engagés dans la réaction ont fait disparaître, suivant leur mode habituel de combinaison, 5 équivalents d'hydrogène, après avoir fixé 2 équivalents d'eau.

On aurait ainsi pour formule rationnelle :

$$C^{24}\left\{\begin{matrix} H^{17} \\ (AzO^4)^5 \end{matrix}\right\} O^{22}$$

M. Péligot, en suivant il est vrai un mode d'analyse particulier, avait trouvé une proportion d'acide nitrique notablement plus forte.

$$C^{12}H^9O^9,\ 3(AzO^5).$$

Quant à l'analyse elle-même, après avoir été indiquée comme un problème chimique presque insoluble, il s'est trouvé qu'elle a pû être faite tout simplement par le mélange ordinaire d'oxyde de cuivre et de cuivre métallique. Bien qu'il puisse rester des doutes sur l'identité absolue des produits auxquels le coton et le papier donnent naissance dans les circonstances assez diverses qui viennent d'être décrites, il est impossible de les confondre avec la matière obtenue par M. Braconnot et connue sous le nom de xyloïdine. La xyloïdine, qu'elle soit ou non envisagée comme un mélange, renferme sensiblement des équivalents égaux d'acide nitrique et d'amidon.

$$C^{12}H^9O^9,\ AzO^5.$$

Nous n'entrerons pas dans le détail des nombreuses recherches dynamiques auxquelles le coton poudre a conduit : à poids égal, ses effets paraissent cinq à six fois plus énergiques que ceux de la poudre ordinaire. Mais on est encore loin de pouvoir se prononcer sur la valeur réelle de ce moyen balistique tout nouveau dans sa nature et dans ses effets.

M. Pelouze a proposé de le substituer au fulminate de mercure dans la préparation des amorces fulminantes.

Quant aux inconvénients que le coton poudre peut présenter dans les applications précédentes, ils disparaissent complétement quand on l'emploie dans le tirage des rochers et l'explosion des mines. MM. Combes et Flandin ont fait sur ce point des expériences décisives. L'emploi demeure toutefois subordonné au prix de revient qui ne pourra être sérieusement établi qu'à la suite des tentatives faites en grand pour la préparation de cet agent.

Le coton poudre a joui d'une vogue dont les nombreux titres qui précèdent cet article ont dû donner de suite une idée. Il s'est classé du premier coup à côté des pommes de terre malades et des moyens

propres à éviter les accidents des chemins de fer ou les explosions de machines à vapeur. Les comptes rendus des séances de l'Académie lui ont ouvert ses colonnes avec la même libéralité (1).

307. — Action de l'acide sulfurique sur le papier; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXV, p. 199).

De l'acide sulfurique concentré a agi pendant un mois sur du papier à filtre qui s'est changé en une bouillie noire ; cette masse bien lavée consistait en un acide complexe formé d'acide sulfurique et d'une substance analogue à l'humine. Le sel de chaux avait pour formule :

$$2SO^3, C^{33}H^{28}O^8, 2CaO.$$

308. — Papier électrique; par M. SCHOENBEIN (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 159).

Ce papier se distingue par des propriétés électriques d'une intensité particulière; comme l'auteur se réserve de faire connaître plus tard son mode de préparation et comme il annonce en outre qu'il fait construire des instruments propres à mettre dans toute leur évidence les effets électriques qu'il y a découverts, nous attendrons de nouvelles communications pour entrer dans quelques détails.

309. — Altération du ligneux. — Étude d'un phénomène observé dans les fabriques de carbonate de plomb; par M. PAYEN (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 231).

Dans les fosses, où durant vingt à quarante jours, le plomb s'oxyde et se carbonate sous les influences combinées de l'air, de la température, des vapeurs d'eau, des acides acétique et carbonique, du carbonate d'ammoniaque, etc., les poutrelles en chêne et les planches en bois blanc ou en sapin qui séparent les couches, éprouvent une altération profonde que tous les manufacturiers considèrent comme une véritable carbonisation.

Les bois, en effet, présentent, après avoir servi huit ou dix fois,

(1) L'acide nitrique très-concentré forme avec le sucre un composé insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool; c'est une combinaison d'un aspect résinoïde, très-fusible à une douce chaleur, analogue aux combinaisons fournies par le ligneux et l'amidon (*Éléments de Chimie organique*, 1845, t. I, p. 400). E. M.

les caractères extérieurs du charbon : noirs ou bruns, légers, cassants sous le moindre effort, ils brûlent presque sans flammes.

Malgré ces apparences, M. Payen a soupçonné un produit beaucoup plus complexe que le charbon dans le prétendu charbon des fosses à céruse, et il est en effet parvenu à constater les faits suivants :

Le produit appelé *charbon des fosses à céruse* ne contient aucune quantité de charbon libre.

Dans ce produit, la matière incrustante des fibres ligneuses a été transformée en une substance brune, soluble dans l'eau, combinée à l'ammoniaque, précipitable par les acides; et en trois autres matières solubles dans les alcalis d'où on les isole, par les acides et par des dissolvants spéciaux.

En faisant réagir successivement et jusqu'à épuisement complet l'éther, l'eau, l'ammoniaque, la potasse, etc., sur un des échantillons du charbon des cérusiers, on obtient les produits suivants :

Matière grasse dissoute par l'éther	0,20
Substance brune soluble dans l'eau	22,55
Substance brune dissoute par l'eau ammoniacale	21,45
Substance brune dissoute par une solution bouillante de potasse	39,00
Tissu végétal altéré	9,80
Acétate d'ammoniaque	1,00
Sable, sel de potasse, matière terreuse, phosphate de chaux, sulfate de plomb	6,30
	100,30

Les quatre premières substances sont dissoutes par la solution bouillante de potasse caustique.

Un morceau de sapin, altéré sous les mêmes influences, différait surtout par les proportions des substances solubles dans l'éther et l'alcool : épuisé successivement par ces liquides, à l'aide d'un appareil à distillation et filtration continues, il donna une matière grasse qui, lavée, séchée et traitée par l'alcool, céda une autre substance presque aussi consistante que la cire, fusible au-dessous de 78 degrés, surnageant l'eau chaude, brûlant avec une flamme très-lumineuse.

Après l'épuisement par l'éther, le même bois traité par l'alcool,

donna une matière brune, de consistance grasse, cristallisable, très-fusible. On obtint ainsi de 49 grammes, par l'éther, 0,795 dont l'eau enleva 0,435; les 0,360 restant furent divisés en

	0,231 de substance ayant une consistance de cire.	0,47 p. 100
L'extraction par l'alcool directement.....	0,129 de matière grasse dissoute par l'alcool bouillant.....	1,79 p. 100
	0,750 de matière grasse cristallisable.	
	1,110	2,26

Les cellules primitives du bois, moins fortement altérées dans le même produit, résistent à l'eau et aux solutions alcalines, en sorte que leur coupe transversale offre, sous le microscope, l'aspect d'un tissu peu ou point incrusté.

La cellulose translucide, qui forme la base de ces restes de tissus, est altérée; cependant elle offre les caractères des parois périphériques des tissus végétaux, de la cuticule et des cellules épidermiques par exemple, qui, injectées comme elle de la matière azotée, résistent à l'action de l'acide sulfurique en présence de l'iode donnant alors une coloration orangée, sans développer ultérieurement la couleur bleue ou violette qui caractérise la cellulose pure.

L'ensemble de ces matières constitue le *charbon* des cérusiers.

L'azote s'y trouve en partie combiné sous la forme d'ammoniaque qui s'en dégage abondamment à une température de 130 degrés; donc cette température, et à plus forte raison celle de la carbonisation proprement dite, n'ont pu être atteintes dans les fosses.

D'après les analyses élémentaires faites sur une poutrelle en chêne ainsi altérée, le charbon des cérusiers se composerait de :

Carbone.....	54,65
Hydrogène.....	4,77
Oxygène.....	32,48
Azote.....	8,10
	100,00

Il différerait du bois de chêne par une proportion de carbone plus

forte, relativement à l'oxygène et à l'hydrogène, et par une proportion d'azote beaucoup plus considérable encore.

Cette composition s'expliquerait par la formation de plusieurs acides bruns contenant une grande partie du carbone et de l'oxygène du bois, et la combinaison de ces acides bruns avec l'ammoniaque émanée du fumier ; enfin elle résulterait de la combustion d'une partie de l'hydrogène et de l'élimination d'une certaine quantité des principes qui constituent l'eau.

En terminant, M. Payen indique le parti qu'on pourrait tirer de ce produit; le simple traitement par l'acide hydrochlorique en a extrait 12 pour 100 de sel ammoniac.

Quant au fumier extrait des fosses, il n'a sensiblement rien perdu des qualités qui permettent de l'utiliser dans l'agriculture.

310.— Sur le mucilage végétal; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 334).

Les recherches de M. Schmidt (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 319), ont ramené M. Mulder à l'analyse du mucilage. Le mucilage a été extrait de la gomme adragante, du coing et de la graine de lin; préparé et purifié ensuite par la méthode de M. Schmidt, il a été desséché à 120 degrés et soumis à l'analyse : sa composition s'accorde avec $C^{24}H^{19}O^{19}$. Les rapports de l'hydrogène et de l'oxygène sont donc toujours ceux de l'eau, mais la quantité d'eau rapportée à celle du carbone, n'est pas celle que l'on trouve dans l'amidon et dans la gomme. M. Schmidt avait admis une plus grande quantité d'eau, et adoptait pour formule :

$$C^{12}H^{10}O^{10}.$$

311.—Sur la pectine; par M. Jahn (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 129).

Ces deux travaux renferment des détails très-minutieux sur les réactions et les altérations de la pectine; toute cette étude est purement descriptive et il serait difficile d'en extraire les indications méthodiques et précises que nous nous attachons surtout à reproduire.

312.— Sur la pectine; par M. Mulder (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 7e *année*, p. 347).

La pectine et ses dérivés, quelle que soit la méthode employée

jusqu'ici pour leur préparation consiste, ainsi que M. Mulder vient de le reconnaître, en un mélange variable de pectine et de protéine. L'acide nitrique permet de découvrir facilement ce dernier produit, car il fournit de l'acide xanthoprotéique, qui jaunit par l'addition de l'ammoniaque, ou du carbonate de potasse. M. Mulder purifie l'acide pectique en le traitant par l'acide acétique, et le lavant ensuite à l'eau. L'acide pectique séché à 125 degrés dans un courant d'air, renfermait $C^{14}H^{9}O^{12}$, HO et le pectate de baryte $C^{14}H^{9}O^{12}$, BaO.

Quant à l'acide pecteux de M. Chodnew, M. Mulder pense qu'il pourrait bien n'être autre chose qu'une dissolution de pectine dans quelque matière organique, telle que gomme, mucilage, sucre, etc.

313. — Sur la composition de l'inuline; par M. Woskressensky (*L'Institut*, n° 671, p. 375).

Pour préparer l'inuline, l'auteur fait bouillir pendant quelque temps dans l'eau, des racines de chicorée, filtre à chaud et ajoute de l'acétate de plomb pour séparer les matières étrangères dissoutes avec l'inuline. La liqueur filtrée est débarrassée par l'acide sulfhydrique gazeux, de l'excès d'acétate de plomb, puis évaporée rapidement jusqu'à ce qu'il se forme une pellicule à la surface. L'inuline, qui par le refroidissement se dépose sous forme pulvérulente, est redissoute dans un peu d'eau, puis précipitée de la solution par de l'alcool concentré sous la forme d'une poudre douce, blanche et semblable à de la fécule. L'analyse de ce corps extrait ainsi, conduit à la formule $C^{24}H^{19}O^{14}$.

Ces résultats diffèrent tellement de ceux présentés par M. Mulder, que l'auteur a hésité à croire que la différence fût l'objet d'une erreur d'analyse ; mais pour mettre ses résultats hors de doute, il a répété son analyse sur l'inuline, extraite des racines du taraxacum, et a trouvé à peu de chose près la même composition que pour l'inuline de chicorée.

Pour donner une idée de la rapidité avec laquelle l'inuline s'oxyde, l'auteur rapporte qu'en ayant dissous une partie dans l'eau, et l'ayant laissé digérer pendant une heure et demie, il a précipité à l'aide de l'alcool; mais une portion seulement de l'inuline s'est séparée ; l'autre est restée en dissolution, et par l'évaporation on a obtenu une masse sucrée gommeuse qui, à l'analyse, reproduit les nombres donnés par M. Mulder pour la composition de l'inuline.

314. — Recherches sur plusieurs séries nouvelles d'oxalates doubles ; par M. Rees Heece (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1116).

On sait que les sels de chaux ne produisent qu'une légère précipitation d'oxalate de chaux dans une dissolution moyennement concentrée des oxalates ferrique, chromique, etc., et n'en forment aucune dans la dissolution très-étendue d'oxalate de chrome et de potasse, sel découvert par M. Gregory, et dans lequel il y a 3 équivalents d'acide oxalique combinés avec la base alcaline. Les mêmes sels en solution concentrée produisent un précipité abondant que l'on considère comme de l'oxalate de chaux et dans lequel l'auteur a cependant trouvé du chrome en proportion notable.

Tels sont les faits qui ont servi de point de départ à M. Rees Heece :

La combinaison à l'aide de laquelle il a préparé les sels doubles qu'il examine est un oxalate de chrome et d'ammoniaque, ayant la même formule que le sel de M. Gregory, mais auquel il est préférable à cause de sa grande solubilité.

Ce sel en dissolution concentrée, mélangée avec son volume de chlorures de strontium, de barium et de calcium, donne naissance à des précipités volumineux qui, séparés des eaux mères et cristallisés, ont la composition suivante :

Oxalate de chrome et de baryte... $3C^2O^3 + Cr^2O^3 + 3(C^2O^3, BaO) + 12HO$;
Oxalate de chrome et de baryte.. $3C^2O^3 + Cr^2O^3 + 2(Cr^2O^3, BaO) + 18HO$;
Oxalate de chrome et de strontiane. $3C^2O^3 + Cr^2O^3 + 3(Cr^2O^3, SrO) + 18HO$;
Oxalate de chrome et de chaux... $2(3C^2O^3 + Cr^2O^3) + 3(Cr^2O^3, CaO) + 36HO$.

Si l'on substitue l'oxyde de fer à l'oxyde de chrome, on a les sels correspondants à base de fer, et qui sont représentés par les formules suivantes :

Oxalate de fer et de baryte..... $3C^2O^3 + Fe^2O^3 + 3(C^2O^3, BaO) + 7HO$,
Oxalate de fer et de baryte..... $3C^2O^3 + Fe^2O^3 + 3(C^2O^3, BaO) + 12HO$,
Oxalate de fer et de strontiane... $3C^2O^3 + Fe^2O^3 + 3(C^2O^3, SrO) + 18HO$.

L'oxalate de fer et de chaux ne cristallise pas.

Si l'on remplace l'oxyde de chrome par l'alumine, on a des sels semblables qui sont représentés par

Oxalate d'alumine et de baryte... $3C^2O^3 + Al^2O^3 + 3(C^2O^3, BaO) + 10HO$;
Oxalate d'alumine et de baryte... $3C^2O^3 + Al^2O^3 + 3(C^2O^3, BaO) + 30HO$;
Oxalate d'alumine et de strontiane. $3C^2O^3 + Al^2O^3 + 2(C^2O^3, SrO) + 18HO$.

L'oxalate d'alumine et de chaux ne peut être isolé à l'état de pureté, à cause de son insolubilité.

Ces sels cristallisent en petites aiguilles soyeuses; ceux du chrome sont d'une couleur violette foncée; ceux du fer, d'un jaune verdâtre, et ceux d'alumine, d'un blanc éclatant.

Ils sont solubles dans environ trente fois leur poids d'eau bouillante (excepté les sels de chaux et de chrome, d'alumine et de strontiane, qui se décomposent par l'eau); ils sont à peine solubles à froid.

Tous les alcalis les décomposent en précipitant leur sesquioxyde et l'oxalate terreux. Cependant les sels de chrome se comportent différemment avec l'ammoniaque, qui ne précipite pas du tout l'oxyde de chrome, même quand la baryte a été séparée par l'acide sulfurique.

Les sels ferriques se décomposent sous l'influence des rayons solaires, en donnant naissance à un dégagement abondant d'acide carbonique, même lorsque les cristaux sont secs.

315. — Produits de décomposition de l'oxalate de protoxyde de fer à une température élevée; par M. J. Rammelsberg (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 276).

Chauffé au rouge dans une cornue, l'oxalate de protoxyde de fer $C^2O^3, FeO + 2HO$ laisse pour 100 parties, 41,83 d'un résidu noir contenant 31,15 de fer, 10,35 d'oxygène et 0,34 de charbon. Il se dégage un mélange gazeux composé de cinq volumes d'oxyde de carbone environ pour 4 volumes d'acide carbonique.

316. — Sur un acide particulier résultant du tartre brut; par M. Nicklès (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVII, p. 301).

Il s'agit ici de l'acide découvert par M. Noellner dans les produits de décomposition du tartre brut et appelé par lui pseudoacétique. Cet acide nouveau consistait, suivant M. Berzelius, en acides butyrique et acétique. L'examen que M. Nicklès a fait des produits fournis par M. Noellner lui-même porte à croire qu'il se forme dans la décomposition du tartre brut un acide qui se convertit très-facilement en acides acétique et butyrique, et se représente exactement par la somme moléculaire de ces deux acides $C^4H^4O^4 + C^8H^8O^4 = C^{12}H^{12}O^8$; mais qui dans sa combinaison avec les bases doit s'exprimer par $C^6H^5O^3, MO$. Cet acide, qu'on peut appeler butyroacétique,

se retire très-bien du sel de soude par l'acide phosphorique. Il se rend à la surface du liquide sous forme d'une couche huileuse. Il bout à 140 degrés; son odeur persistante rappelle celle de la sueur : avec la potasse et l'acide arsénieux, il forme des produits cacodyliques.

Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. L'analyse des sels de baryte, de chaux et d'argent confirme la formule précédemment indiquée.

Il est isomère de l'acide métacétonique dont il diffère essentiellement.

317.—De l'action du sucre sur l'acide tartrique; par M. Vogel fils (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 199).

M. Vogel a fait la remarque qu'un mélange de sucre et d'acide tartrique absorbe l'eau de l'atmosphère beaucoup plus rapidement et en plus forte proportion que dans le cas où l'on expose à l'air humide ces deux substances isolées.

Déjà, après vingt-quatre heures, un mélange de parties égales d'acide tartrique et de sucre exposé en couches minces à l'air d'une cave, s'est changé en une dissolution complétement transparente.

Il est impossible d'extraire le sucre ou l'acide tartrique à l'état cristallisé de ce mélange tombé en deliquium. La solution évaporée jusqu'à siccité attire de nouveau assez rapidement l'eau atmosphérique. Le résidu de l'évaporation se dissout complétement dans l'alcool absolu ; mais on ne peut séparer de cette dissolution alcoolique ni le sucre ni l'acide tartrique par cristallisation.

Quand on ajoute au mélange liquéfié à l'air, de l'eau de chaux jusqu'à neutralisation parfaite de l'acide, il ne se précipite qu'une très-petite quantité de tartrate de chaux, et le liquide filtré contient une proportion considérable d'un sel de chaux en dissolution. L'acide semble avoir subi une modification par son contact avec le sucre.

Un mélange d'acide tartrique et de gomme arabique exposé à l'air humide ne s'est pas plus humecté que l'acide tartrique lui-même à l'état isolé, et M. Vogel a pu en retirer cet acide en cristaux au moyen de l'alcool ou de l'eau.

318. — Acide citrique. — Ses métamorphoses par les corps halogènes; par M. Plantamour (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 7e *année*, p. 243).

M. Plantamour a étudié les métamorphoses que le chlore fait

éprouver à l'acide citrique. Le chlore gazeux n'est absorbé que très-lentement par une dissolution concentrée d'acide citrique ; mais l'action directe de la lumière solaire accélère un peu l'absorption. Il ne se dégage point d'acide carbonique, mais il se sépare peu à peu un corps oléagineux, pesant qui se rassemble au fond de la dissolution. Cette réaction est toutefois si lente, qu'il faut employer un très-grand flacon dans lequel on introduit une couche de quelques lignes de hauteur de la dissolution d'acide citrique et qu'on expose plein de chlore aux rayons solaires.

L'huile qui se forme, après avoir été séparée et distillée, est incolore; elle a une saveur douceâtre, mais brûlante, et une odeur particulière extrêmement irritante. La pesanteur spécifique de cette huile est 1,75 à 10 degrés; elle ne se fige pas à 0°, et bout entre 200 et 201 degrés. Elle ne rougit pas le papier de tournesol immédiatement, mais seulement un peu de temps après, et produit sur le papier une tache de graisse qui disparaît au bout de quelques heures.

La composition empirique de cette huile s'accorde bien avec la formule $C^8Cl^8O^3$. Lorsqu'on agite cette huile avec de l'eau et qu'on l'expose ensuite à une température inférieure à + 6 degrés, elle se prend en cristaux lamelleux transparents qui sont composés de $C^8Cl^8O^3+3HO$. Ces cristaux fondent à 15 degrés environ, et l'eau s'échappe ensuite plus rapidement que l'huile qui reste seule.

Quand, au contraire, on fait passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de citrate sodique, on obtient d'autres produits.

La réaction est assez lente même à la lumière solaire; mais, dans ce cas, il se dégage de l'acide carbonique. La liqueur devient laiteuse en vertu d'un corps oléagineux, qui se rassemble peu à peu sous forme de gouttes et gagne le fond de la dissolution, tandis que cette dernière dépose un sel sous la forme d'aiguilles groupées en étoiles; ce sel est du bicitrate sodique.

Le corps oléagineux qui se forme au premier moment, a une odeur éthérée douceâtre, qui rappelle le chloroforme; mais cette odeur disparaît peu à peu et fait place à une autre odeur âcre et irritante. L'action du chlore se ralentit de plus en plus.

Le corps oléagineux est un mélange de plusieurs corps distincts. Lorsqu'après avoir été lavé avec de l'eau, on le soumet à la distillation, il entre en ébullition entre 60 et 66 degrés, et le produit qui

passe est du chloroforme C^2HCl^3 ; quand ce corps a cessé de distiller, l'ébullition s'arrête, et ne recommence ensuite qu'entre 188 et 190 degrés ; à cette température, on obtient un autre corps qui passe à la distillation jusqu'à ce que la température s'élève de nouveau. Enfin, à 200 degrés, passe un troisième corps oléagineux, et il ne reste dans la cornue qu'un faible résidu brun.

Le produit intermédiaire ayant été soumis à une nouvelle distillation, possède les propriétés suivantes : c'est une huile volatile, très-fluide et incolore, dont l'odeur est piquante et irritante au dernier degré, et qui provoque les larmes et une douleur cuisante dans les yeux ; la saveur en est brûlante ; la pesanteur spécifique est 1,66 à 15,5 degrés. Elle entre en ébullition et bout d'une manière constante à 190 degrés. Après avoir été récemment distillée, elle fume à l'air, en vertu d'un peu d'acide chlorhydrique qu'on peut enlever facilement, en plaçant l'huile dans un flacon ouvert sous la cloche de la machine pneumatique avec un vase contenant de la chaux caustique. La formule de cette huile est $C^5Cl^4O^2$. Pour le moment, on ne peut pas encore se faire une idée de sa composition rationnelle, parce que les produits de métamorphose auxquels elle donne lieu avec la potasse, n'ont pas été étudiés, et que ce sont les seuls qui puissent donner quelques indications à cet égard.

Cette huile ne se combine pas avec l'eau.

Acide bichloroxalique. — Cette huile ainsi que la précédente, est décomposée par une dissolution alcoolique de potasse, et donne lieu à un acide nouveau qui a une composition particulière. Lorsqu'on verse l'huile dans une dissolution alcoolique de potasse moyennement concentrée, elle s'y dissout avec production de chaleur, forme du chlorure potassique qui se dépose, et la dissolution claire abandonne ensuite, pendant le refroidissement, des écailles satinées du nouveau sel. Lorsque la dissolution potassique est très-concentrée, chaque goutte d'huile qu'on y verse produit un bruit et une petite explosion semblable à celle que produit un métal fondu qu'on verse dans l'eau, et le mélange prend la consistance du savon. On dessèche ensuite la masse saline, on la dissout à l'aide de l'ébullition, dans de l'alcool très-concentré qui dépose le nouveau sel pendant le refroidissement, en écailles nacrées, qu'il faut encore soumettre à de nouvelles cristallisations pour les priver entièrement de chlorure potassique.

Ce sel est composé de $C^4Cl^2O^3,KO$, c'est-à-dire qu'il renferme

les éléments du succinate potassique, dans lequel l'hydrogène est remplacé par le même nombre d'équivalents de chlore.

D'après les expériences de M. Plantamour, il résulte de la réaction de 9 équivalents de potasse sur 1 équivalent de $C^8Cl^8O^3$ qui donne naissance à $C^4Cl^2O^3,KO$, 2 équivalents d'oxalate de potasse et 6 équivalents de chlorure de potassium :

$$C^8Cl^8O^3 + 9KO = C^4Cl^2O^3, KO + 2(C^2O^3, KO) + 6KCl.$$

Jusqu'à présent, on n'a pas eu le temps de l'étudier à l'état isolé. Le sel potassique est très-soluble dans l'eau, et ne peut presque pas être obtenu cristallisé dans ce véhicule; il grimpe le long des parois, et se réduit par la dessiccation, en croûtes amorphes qui ont une cassure cristalline. Le sel argentique qu'on obtient par double décomposition est très-peu stable, et ne tarde pas à recouvrir le vase, même à froid, d'une surface métallique miroitante.

M. Plantamour n'a pas encore étudié le troisième corps huileux, qui distille vers la fin à 200 degrés; mais il est porté à croire qu'il est un mélange de celui dont il vient d'être question, avec l'huile qu'on obtient en traitant l'acide citrique libre par le chlore.

Acide élayloxalique. — La liqueur dans laquelle s'est déposée l'huile après le traitement du citrate sodique par le chlore, renferme encore d'autres produits de décomposition remarquables de l'acide citrique. Quand on concentre cette liqueur par la distillation, le liquide qui passe est acide et entraîne en même temps un peu d'huile. On arrête la distillation quand le produit n'est plus acide ; la liqueur distillée est incolore ; mais si l'on ajoute du carbonate sodique de manière à la saturer, il s'en sépare encore une petite quantité d'huile, et elle devient brunâtre. Par l'évaporation on obtient en premier lieu du chlorure sodique, provenant de l'acide chlorhydrique libre, qui a passé à la distillation, et ensuite il se dépose un autre sel dont l'acide est combustible, et qui est difficile à séparer complétement du chlorure sodique. Pour se faire une idée de la composition de cet acide, M. Plantamour a eu recours à l'expédient suivant : il a mélangé la dissolution aqueuse de ce sel avec de petites portions de nitrate argentique, jusqu'à ce que le précipité de chlorure argentique contînt aussi une petite quantité du sel argentique du nouvel acide ; alors il a filtré et précipité la liqueur avec du nitrate argentique neutre.

Le nouveau sel argentique est un précipité blanc très-sensible à la chaleur et à la lumière ; il faut le laver dans l'obscurité, ensuite l'exprimer fortement dans du papier joseph, et achever de le sécher à l'obscurité, dans le vide, sur de l'acide sulfurique. D'après l'analyse, ce sel est composé de $C^4H^2O^3,AgO$, formule qui exprime exactement la composition du succinate argentique, avec lequel il est par conséquent isomère ; mais il en diffère considérablement par ses propriétés. Cet acide doit être envisagé comme de l'acide bichloroxalique dans lequel le chlore est remplacé par un même nombre d'équivalents d'hydrogène, et peut être appelé acide élayloxalique.

Ce nouvel acide n'est pas le seul qui se trouve dans la liqueur dans laquelle s'est déposé son sel sodique. Quand on continue à évaporer, il se sépare un autre sel sodique, en lamelles nacrées, qui n'a pas encore été examiné.

Le résidu brun de la cornue renferme du chlorure sodique, du citrate sodique acide, et en outre une ou plusieurs matières acides brunes, qui se forment également par la décomposition d'une foule de substances végétales ; elles s'y trouvent, soit en dissolution, soit à l'état pulvérulent, et n'ont pas non plus été étudiées jusqu'à présent.

319. — Sur les citrates de fer ; par M. Wittstein (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 289).

L'auteur examine dans ce travail jusqu'à quel point l'acide citrique, à l'instar de l'acide tartrique, réduit le peroxyde de fer.

L'oxyde de fer qui servit à ces réactions était humide et récemment précipité. M. Wittstein calculait son poids en employant une quantité connue de persulfate de fer qui renfermait

$$3SO^3, Fe^2O^3, 9HO;$$

l'acide citrique cristallisé avait été chauffé au point de se représenter par :

$$C^{12}H^5O^{11}, 3HO.$$

Citrate neutre de sesquioxyde de fer. — Il fut préparé en employant 10 grammes d'oxyde, 24 grammes d'acide, et 700 grammes d'eau, ce qui représente sensiblement les proportions de 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent de sesquioxyde. Le mélange fut agité à la température ordinaire; la dissolution fut complète en quelques

heures; la liqueur était limpide, jaune brun et acide; le ferricyanure de potassium n'y décèle pas de protosel de fer; le carbonate de potasse fonce sa couleur et ne produit un précipité que par l'ébullition; mais alors tout le fer est séparé. La potasse caustique précipite tout le fer, même à froid. La solution fut évaporée au-dessous de 50 degrés; il resta une masse transparente, jaune brun, résinoïde, qui fut pulvérisée et chauffée toujours à 50 degrés, jusqu'à ce que le poids demeurât invariable. Ce sel se représente par :

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO, Fe^{2}O^{3}.$$

Cette masse se dissout complétement dans l'eau, et prend une coloration verdâtre par le ferricyanure de potassium. Mais on peut faire bouillir la solution aqueuse sans qu'il se fasse de protoxyde de fer. L'alcool à 90 et même à 80 n'en dissout pas trace.

En employant un excès d'oxyde de fer, et en laissant digérer pendant plusieurs jours, il se fit une solution qui renfermait sensiblement 6 équivalents d'oxyde pour 5 équivalents d'acide. La réduction ne fut pas plus apparente que dans le premier cas.

En laissant en contact pendant six heures équivalents égaux d'oxyde et d'acide, on observa une réduction manifeste; la moitié du sesquioxyde de fer fut ramenée à l'état de protoxyde. Le ferricyanure de potassium donnait dans ce cas une coloration et même un précipité bleu.

Après douze heures de digestion, la réduction fut plus avancée; on obtint 2 équivalents de protoxyde pour 3 de sesquioxyde; après douze heures de digestion et une demi-heure d'ébullition, la proportion devint comme 2 : 1; par une ébullition prolongée pendant trois heures, la proportion d'oxydule n'augmenta plus.

M. Wittstein examine, en terminant, la composition et les propriétés d'une combinaison qui fut obtenue en faisant réagir 2 équivalents de sesquioxyde, 3 équivalents d'acide, et en saturant le tout par du carbonate d'ammoniaque : la combinaison desséchée s'exprimait par :

$$6(C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO), 4Fe^{2}O^{3}, 5(AzH^{3}, HO).$$

Ce produit singulier est jaune vert, en poudre amorphe, déliquescent; le peroxyde de fer ne se réduit pas après plusieurs heures d'ébullition; la potasse en précipite tout le fer.

320. — Mémoire sur les acides contenus dans le tabac; par M. Goupil (*Annales de Chimie et de Physique,* t. XVII, p. 503).

L'auteur a constaté dans les feuilles du tabac l'existence de l'acide malique, établie déjà par Vauquelin; mais il y a découvert en outre l'acide citrique.

Pour isoler ces deux acides, on épuise les feuilles par l'eau bouillante, et l'on filtre à travers un linge; dans les liqueurs refroidies, on verse de l'acétate de plomb neutre en excès : il se forme un abondant précipité jaune qu'on peut laver par décantation, ou plutôt sur un filtre de flanelle. On lave à froid, car le précipité est assez soluble à chaud; on met le précipité ainsi lavé dans une capsule, en élevant la température vers 60 degrés, et l'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu d'eau, jusqu'à ce que le plomb soit précipité; on filtre : on obtient une liqueur acide fortement colorée, que l'on divise en deux parties égales; on sature l'une d'elles par de l'ammoniaque, on réunit les liqueurs, et l'on fait évaporer jusqu'à consistance sirupeuse; au bout de vingt-quatre heures, elles laissent déposer des cristaux que l'on peut purifier par le noir animal et par plusieurs cristallisations. Le sel ainsi obtenu est du bimalate d'ammoniaque, qui cristallise en prismes rhomboïdaux droits; l'angle du biseau est de 112°,30′; les angles des faces sont de 137°, et 159°,25′.

Pour avoir l'acide malique pur : dans la dissolution de l'un des bimalates obtenus à l'état de pureté, on verse un excès d'acétate de plomb neutre; il se forme un précipité blanc caillebotté, qui se transforme, au bout de quelques heures, en aiguilles cristallines groupées en houppe; on lave facilement à froid par décantation, puis on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré en excès, qui précipite le plomb à l'état de sulfure et laisse l'acide en liberté; on chasse l'hydrogène sulfuré par une ébullition de quelques instants, on concentre ensuite dans le vide ou sur la chaux. L'acide reste incolore et se prend en masse, offrant des mamelons cristallins.

L'acide malique, préparé avec les feuilles du tabac, a été analysé à l'état de malate de plomb. Ce dernier sel :

$$C^4H^2O^4, PbO, 3HO$$

perd 3 équivalents d'eau à 140°. M. Goupil a en outre recherché

avec beaucoup de soin dans l'acide du tabac, toutes les propriétés de l'acide malique.

Le tabac contient une assez grande quantité d'acide malique : on peut facilement retirer de 1 kilogramme de tabac séché à 100 degrés, de 35 à 40 grammes de bimalate d'ammoniaque pur; ce qui permettrait de faire servir le tabac à la préparation de l'acide malique et des malates, qui sont si rares dans les laboratoires de chimie, et dont le prix est si élevé chez les fabricants de produits chimiques.

Lorsqu'au lieu de traiter par l'acide sulfurique le précipité qu'on obtient avec le jus de tabac et l'acétate de plomb, on le traite par l'hydrogène sulfuré, on a une liqueur très-acide et assez fortement colorée, dans laquelle Vauquelin avait constaté la présence de l'acide malique, et qui contient en outre de l'acide phosphorique, de l'acide citrique et une grande quantité de chaux, quel que soit le soin avec lequel on a lavé le précipité de plomb. Cette liqueur, abandonnée à elle-même pendant longtemps, ne présente rien de remarquable; mais si l'on précipite une seconde et une troisième fois par le plomb et l'hydrogène sulfuré, le mélange des acides se décolore beaucoup, mais contient toujours de la chaux, malgré les nombreux lavages du sel de plomb ; ce qui fait croire que la chaux est entraînée à l'état de combinaison. En concentrant convenablement le mélange et l'abandonnant à lui-même pendant plusieurs semaines, il laisse déposer de petits cristaux grenus et durs ; on décante, on dissout dans l'eau et l'alcool, et l'on fait cristalliser une seconde fois. Les cristaux contiennent encore de la chaux ; pour les purifier, on les dessèche bien entre des doubles de papier, et on les fait dissoudre dans l'alcool absolu dans lequel ils sont assez solubles; la dissolution offre un louche qui est dû à l'insolubilité des sels de chaux ; on filtre et l'on fait cristalliser une dernière fois.

Les cristaux ainsi obtenus ont l'aspect et la composition des cristaux d'acide citrique ; lorsqu'on les distille, soit en vase clos, soit à l'air libre, ils donnent naissance à de l'acide aconitique.

321.—Note sur l'asparamide potassée; par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 790).

Lorsqu'on traite l'asparamide pulvérisée par une dissolution de potasse dans l'alcool, il se fait une matière sirupeuse insoluble ou peu soluble dans le liquide surnageant.

Lavée à plusieurs reprises avec l'alcool, puis desséchée, elle a donné pour composition :

$$C^8Az^2H^7O^5, KO.$$

M. Piria a déjà fait connaître une combinaison analogue avec l'oxyde de cuivre $C^8Az^2H^7O^5$, CuO (voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 604).

322. — Préparation du lactate de fer; par M. Lepage (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 5).

Au lieu de faire agir l'acide lactique sur la limaille de fer, on transforme par double décomposition le lactate de chaux et le sulfate de protoxyde de fer. Les proportions à employer sont les suivantes :

Lactate de chaux	100
Eau bouillante	500
Sulfate ferreux pur cristallisé	68
Eau froide	5000

On acidule avec un peu d'acide lactique et l'on chauffe au bain-marie, en agitant jusqu'à décomposition complète. On filtre et l'on évapore le liquide, soit dans une bassine de fonte, soit dans tout autre vase en présence de la limaille de fer.

Le sel cristallise parfaitement blanc et se conserve très-bien après avoir été lavé à l'alcool et séché.

323. — Acide lactique et lactate de chaux; par M. Wackenroder (*Archiv der Pharmacie*, t. XCIV, p. 257, et t. XCVII, p. 257).

On mélange 1000 parties de lait écrémé, 250 parties de sucre de lait et 200 parties de craie bien divisée et bien lavée, avec 2000 parties d'eau, puis on entretient le tout à 24 degrés environ.

Au bout de quarante-quatre jours toute la craie est dissoute et la liqueur est devenue acide. On ne gagne rien à ajouter de nouveau du carbonate de chaux, parce qu'alors le lactate formé ne se purifie que difficilement. Une partie du lactate de chaux se dépose à l'état cristallin. On chauffe doucement pour tout dissoudre, on sépare le coagulum sur une étoffe de laine, on filtre ensuite la liqueur qui est opaline, mais elle ne se clarifie bien qu'avec de l'albumine. Il ne

reste plus qu'à évaporer et faire cristalliser. On obtient un sel parfaitement pur par des dissolutions réitérées.

Le lactate de chaux sert très-bien à la préparation des autres lactates : M. Wackenroder a fourni des indications fort utiles pour le lactate de protoxyde de fer. Il introduit dans l'acide hydrochlorique du fer solide en poids connu qui dépasse ce que l'acide peut en dissoudre ; lorsque la formation du chlorure de fer qui commence à froid a été complétée par la chaleur, on pèse le fer excédant et pour 34 parties de métal dissous, on prend 194 parties de lactate de chaux cristallisé qu'on dissout dans une petite quantité d'eau chaude. Les solutions sont ensuite mélangées et introduites dans un flacon qui doit en être rempli et que l'on bouche. Le lactate de fer cristallise presque en totalité par le refroidissement et une addition d'alcool peut achever de le précipiter.

M. Wackenroder est ensuite entré dans de très-longs détails sur l'hydratation du lactate de chaux, sur sa cristallisation, sa solubilité, sa décomposition par la chaleur, ses réactions principales, etc.

Le lactate de chaux obtenu par le sucre de lait et l'albumine végétale ne fournit pas d'acide volatil par la distillation avec l'acide sulfurique faible. Après s'être ainsi assuré de l'absence de l'acide butyrique, l'auteur a examiné la déshydratation du lactate de chaux.

Ce sel se ramollit à 80 degrés ; à 100 degrés, il est entièrement fondu et forme un sirop incolore qui se prend en masse par le refroidissement : à 135° la substance perd la plus grande partie de son eau, devient blanche, écumeuse ; à 170 degrés la perte d'eau est complète. Elle correspond à 5 équivalents d'eau 29,167 pour 100 ; le lactate de chaux s'exprimant par :

$$C^6H^5O^5, CaO, 5HO.$$

L'eau dégagée à 150 degrés est très-faiblement acide.

Lorsque le lactate de chaux reste longtemps exposé à 80 degrés, il perd 20,47 pour 100 d'eau, et à 100 degrés, la perte augmente encore et s'élève à 22,98 degrés. Mais par cette application lente de la chaleur le sel ne fond plus.

La perte ainsi effectuée à 100 degrés correspond à 4 équivalents d'eau ; de sorte que le sel desséché à 100° contient :

$$C^6H^5O^5, CaO, HO.$$

La perte d'eau ne reprend ensuite qu'à 130°, mais elle ne fut à

cette température que de 27,994; il faut pour arriver à 29,167 monter jusqu'à 175 et même 200 degrés. Ce sel jaunit alors sans aucune décomposition bien sensible.

Lorsque le lactate de chaux est chauffé longtemps à 100 degrés, à l'air libre, sa perte peut s'élever jusqu'à 25 pour 100 : si on l'a d'abord bien desséché et qu'on le chauffe quelque temps à 200 degrés, il fond, mais très-peu et subit une légère altération; à une température plus élevée il se rassemble en masse jaunâtre et ensuite se charbonne. En vase clos il se boursoufle et donne une liqueur acide qui ne renferme pas d'acide acétique.

Le lactate de chaux séché à l'air a l'aspect de la craie; sa masse est friable et légère; à la loupe on y reconnaît des cristaux mats et aciformes. Lorsqu'on laisse refroidir une solution aqueuse assez concentrée, on obtient un agrégat cristallin qui rappelle le sucre de raisin. Par l'évaporation lente à l'air d'une solution moins saturée, les cristaux ont la forme de verrues et se déposent sur les parois de la capsule. A l'aide d'un grossissement de 200 diamètres, on y reconnaît comme forme fondamentale le prisme rhombique régulier.

Les cristaux sont implantés sur une sorte de tige.

Le sel fraîchement cristallisé a de l'éclat, mais par la dessiccation il devient opaque.

Le lactate qui a été chauffé à 175° se dissout très-facilement dans l'eau chaude et cristallise par le refroidissement. La liqueur est seulement un peu jaune. A 24 degrés, 1 partie de sel cristallisé $C^6H^5O^5$, CaO, 5HO se dissout dans 17,4 parties d'eau. Il est soluble en toute proportion dans l'eau chaude. 1 partie d'eau bouillante donne avec 3,36 parties de sel un sirop épais et limpide qui en se refroidissant devient dur, cassant et un peu cristallin.

Si le sel est pur, les cristaux et les solutions ne se recouvrent pas de moisissures; mais le sel préparé avec du lait, mal purifié et mal séché, moisit facilement.

Dans l'alcool aqueux, le sel séché à l'air est peu soluble à la température ordinaire. Il faut 490 parties d'alcool de 85 pour 100 pour dissoudre 1 partie de sel à 20 degrés; mais à l'aide de l'ébullition, il suffit de 1,216 du même alcool.

La solution chaude donne une bouillie de fins cristaux. Le lactate *anhydre* n'est que peu soluble dans l'alcool bouillant.

Dans l'éther sulfurique de 0,728, le lactate cristallisé est entièrement insoluble à 20 degrés, même après un contact de plusieurs

heures. L'éther produit dans la solution alcoolique préparée à chaud, un précipité caséeux qui à l'air se solidifie en masse amorphe.

Le lactate de chaux séché à l'air, donne avec l'acide sulfurique, même à froid, une solution claire et incolore; mais dès qu'on chauffe un peu, il se produit un fort dégagement de gaz, la liqueur devient jaune, puis noir brun et produit de l'acide sulfureux : mélangée avec de l'eau, cette liqueur donne un abondant précipité d'acide humique et de sulfate de chaux.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, le lactate de chaux produit une grande quantité d'acide oxalique, pourvu cependant que la fusion ne soit pas prolongée et se fasse à un feu doux. Il se forme, en outre, de l'acide acétique et un peu d'acide formique.

Une solution aqueuse de potasse caustique ne produit rien d'analogue.

La solution de lactate de chaux dans 10 parties d'eau chaude reste limpide en se refroidissant. Elle ne réagit pas sur le papier de tournesol.

Le chlorure de barium, l'acétate basique de plomb, le nitrate d'argent, le protoxyde et le bioxyde de mercure, le chlorure de zinc et le chloride de fer n'y produisent aucun précipité. Il en est de même des sulfates de magnésie, de soude, de protoxyde de fer, de cuivre, de zinc et de cadmium. Mais si les liqueurs sont mises en ébullition, ces derniers réactifs produisent des cristaux ayant la forme régulière du sulfate de chaux et contenant presque toute la base du lactate. On peut ainsi facilement produire différents lactates.

L'acétate de magnésie et de zinc opèrent peu à peu dans la solution de lactate faite avec 4 parties d'eau, un dépôt cristallin de lactate de magnésie et de zinc.

Avec le bichromate de potasse, la solution est jaune et reste jaune pendant l'ébullition. Une addition d'acide hydrocholorique produit une coloration violette.

324. — Acide chélidonique; par M. J. Ud. Lerch (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 273).

La grande chélidoine ou éclaire (*chelidonium majus*), renferme un acide particulier découvert par M. Probst, mais dont l'analyse n'avait pas été faite jusqu'ici. M. Lerch en a entrepris une nouvelle

étude. Comme cet acide qu'on nomme chélidonique a de l'analogie avec l'acide méconique, cette recherche a un intérêt particulier, qui s'accroît encore de ce que la chélidoine appartient à la famille des papavéracées. Si M. Lerch exécute, comme il se propose de le faire, tout un examen comparatif des acides que fournissent les papavéracées, il ne peut manquer d'éclairer les rapports encore si obscurs qui unissent les uns aux autres les principes d'une même plante, et de reconnaître jusqu'à quel point les caractères de classification que la méthode naturelle emploie, s'accordent avec le mode de composition chimique des végétaux. Cette question soulevée déjà bien des fois, peut être reprise aujourd'hui avec un véritable succès, en faisant usage des procédés d'analyse organique plus rigoureux, et des notions nouvelles sur la transformation chimique des principes végétaux.

C'est au moment de la floraison que l'acide chélidonique est le plus abondant ; il est alors distribué dans toutes les parties de la plante. Il est accompagné d'acide malique et peut-être d'acide fumarique ; il est combiné à des alcaloïdes et à de la chaux. Pour le séparer, on exprime le suc de la plante, on le fait coaguler par l'ébullition, puis on y ajoute un peu d'acide nitrique et de plus du nitrate de plomb. A la faveur d'un peu d'acide nitrique, le malate de plomb reste en dissolution, et le chélidonate seul se précipite ; il serait soluble dans un excès d'acide nitrique, qu'il faut ainsi éviter avec soin : il se dissoudrait également dans un excès de nitrate de plomb qu'on cesse d'ajouter lorsque la liqueur ne donne plus de précipité.

Le chélidonate ainsi obtenu est cristallin et coloré ; il consiste en sel double de chaux et de plomb. On le décompose par l'hydrogène sulfuré, dont l'action est fort lente et a besoin d'être renouvelée, après plusieurs décantations de la liqueur acide. Celle-ci contient du chélidonate acide de chaux et de l'acide chélidonique libre ; on sature le tout par de la chaux, en ajoutant du charbon animal si la coloration est forte ; le sel de chaux cristallise par le refroidissement des liqueurs bouillantes ; on le décompose alors par du carbonate d'ammoniaque ; on filtre, on concentre la liqueur, puis on la mélange avec le double de son volume d'acide hydrochlorique dilué ; l'acide chélidonique forme une masse cristalline qui est exprimée, lavée avec un peu d'eau et redissoute dans l'eau bouillante.

Par l'évaporation lente à l'air, l'acide cristallise en assez longues

aiguilles incolores et soyeuses ; il contient, dans ces conditions, la plus grande quantité d'eau possible ; si l'on refroidit rapidement une dissolution bouillante, on obtient de petites aiguilles fines moins hydratées. Une déshydratation plus avancée se fait à 100 degrés. Il perd encore de l'eau à 150°, et ne commence à se décomposer que de 200 à 225 degrés : il devient alors d'un gris noirâtre et dégage de l'acide carbonique pur. L'eau bouillante extrait du résidu un nouvel acide qui cristallise en croûtes dures, légèrement jaunâtres.

Le premier hydrate obtenu par évaporation lente, renferme :

$$C^{14}H^{2}O^{10} + 5HO.$$

Celui qui se sépare de solutions chaudes :

$$C^{14}H^{2}O^{10} + 4HO$$

L'acide séché à 100° $C^{14}H^{2}O^{10} + 2HO.$

Dans une communication faite à M. Berzelius, M. Lerch exprime l'acide chauffé à 150 degrés par :

$$2(C^{14}H^{2}O^{10}) + HO.$$

L'acide chélidonique est soluble dans l'alcool, et se dissout sans altération dans les acides faibles : l'acide sulfurique concentré le dissout à froid sans l'altérer ; mais en chauffant la solution, elle se colore en jaune, puis en pourpre et enfin en noir, avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide nitrique oxyde l'acide chélidonique, mais ne fournit pas d'acide oxalique.

Sa solution aqueuse dissout le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène.

L'acide chélidonique se combine avec 1, 2 et 3 équivalents d'oxyde ; il forme en outre des sels acides. M. Lerch a cherché à expliquer ces dispositions par la théorie des acides polybasiques. Il est fâcheux que cette idée systématique l'ait éloigné d'une étude approfondie des déshydratations successives qu'il eût été bien facile d'exécuter, et qui aurait permis d'apprécier jusqu'à quel point dans cette série saline, l'acide introduit son mode de constitution hydrique.

Les combinaisons de l'acide avec 2 équivalents de base sont celles qui se forment le plus facilement : on les obtient en saturant l'acide par les oxydes ou les carbonates. L'acide prend quelquefois, avec l'oxyde pur, 3 équivalents de base ; alors le sel est jaune. Ce

fait se présente surtout avec les alcalis et même avec leurs carbonates, si l'on fait intervenir la chaleur.

Les chélidonates bibasiques sont solubles dans l'eau et cristallisables : ils contiennent de l'eau qui ne s'en va qu'à 150 degrés ou au-dessus. Le sel ammoniacal fait exception et perd toute son eau à 100° ; le sel d'argent est anhydre.

Les alcalis changent les sels biatomiques en sels triatomiques : les acides au contraire forment des chélidonates monoatomiques et même des bichélidonates.

Les chélidonates biatomiques sont neutres.

Chélidonate biargentique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2AgO.

Il s'obtient très-bien par double décomposition : dissous dans l'eau bouillante, il cristallise en longues aiguilles incolores, soyeuses, solubles dans l'ammoniaque et l'acide nitrique, insolubles dans l'alcool ; il résiste à 130° ; ne noircit pas à la lumière et détone entre 140 et 150 degrés.

Chélidonate bicalcique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2CaO, 5HO

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2CaO à + 150°.

Il se forme très bien par la saturation de l'acide à l'aide de la craie : il donne des cristaux blancs éblouissants ; il est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool. Il ne perd son eau qu'à 150 degrés.

M. Lerch indique encore dans le relevé de ses formules que chauffé à 200 degrés, ce sel perd son équivalent d'eau et devient :

$C^{14}H^{2}O^{10}$, 2CaO.

Chélidonate bibarytique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2BaO.

C'est un sel insoluble qui s'obtient par l'acide et la baryte ou son carbonate ; ou bien encore par double décomposition ; il a l'aspect d'une poudre blanche, cristalline, très-peu soluble dans l'eau, même bouillante ; il ne perd pas d'eau à 100 degrés.

Chélidonate bisodique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2NaO, 7HO à 75°

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2NaO à 150°.

Très-soluble dans l'eau froide, il cristallise en petites aiguilles prismatiques et soyeuses. On l'obtient par double décomposition du sel de chaux correspondant, et du carbonate sodique dissous. On peut aussi saturer directement l'acide par le carbonate qu'il ne faut pas employer en excès.

Chélidonate biplombique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2PbO, HO à 100°

$C^{14}H^{2}O^{10}$, 2PbO à 200°.

Il s'obtient aussi par double décomposition.

Avec le sel de chaux et le nitrate de plomb, il donne des paillettes brillantes ou des aiguilles fines insolubles dans l'eau et dans l'acide nitrique faible ; mais solubles dans l'acide nitrique concentré et dans le nitrate de plomb.

Chélidonate biammonique

$C^{14}H^{2}O^{10}$, HO, 2(AzH^{3}, HO), 2HO

$C^{14}H^{2}O^{10}$, 2(AzH^{3}, HO) à 100°.

Il s'obtient comme le sel de soude, en employant le sel de chaux et le carbonate d'ammoniaque ; on peut l'obtenir aussi directement sans craindre l'emploi d'un excès d'ammoniaque, qui ne forme jamais de sel triatomique. Ce sel cristallise en belles aiguilles prismatiques très-fines : l'eau se dégage à 100 degrés, ce qui fait exception avec tous les sels précédents : à 160 degrés le sel fond, se colore en brun, dégage du carbonate d'ammoniaque et laisse un résidu contenant un nouvel acide.

Chélidonates triatomiques.

L'ammoniaque et les alcalis caustiques agissent sur les chélidonates biatomiques et forment des sels qui sont tous colorés en jaune et renferment 3 équivalents d'alcali ou d'oxyde; les sels alcalins de cette nouvelle catégorie sont solubles et cristallisent; ils colorent fortement l'eau en jaune. Les sels à base métallique sont peu ou point solubles. Ces sels retiennent à 100 degrés de l'eau qui se dégage à une température plus haute. Le chélidonate d'argent fait exception ; il est anhydre. Tous ces sels sont décomposés par les acides qui forment des chélidonates biatomiques; l'eau elle-même tend à exercer ce mode de décomposition. L'acide carbonique se fixe sur

les sels alcalins et introduit ainsi des difficultés particulières dans leur préparation. M. Lerch avoue qu'il n'est pas toujours parvenu à les surmonter.

Chélidonate tribarytique
$C^{14}H^{2}O^{10}$, 3BaO, 5HO à 100°.

Poudre d'un jaune citron, presque insoluble dans l'eau; se carbonate à peine : on l'obtient avec le chlorure de barium et le chélidonate tricalcique.

Chélidonate tricalcique
$C^{14}H^{2}O^{10}$, 3CaO, 5HO.

Il est jaune; absorbe l'acide carbonique de l'air; s'obtient très-bien par l'action de l'ammoniaque sur le sel biatomique.

Chélidonate triplombique
$C^{14}H^{2}O^{10}$, 3PbO, 2HO à + 15°
$C^{14}H^{2}O^{10}$, 3PbO dans une liqueur bouillante.

Ce sel s'obtient comme celui de chaux, en partant du sel biplombique sur lequel on fait agir l'ammoniaque.

En traitant à froid le chélidonate bicalcique par l'acétate de plomb tribasique on obtient un précipité floconneux blanc jaunâtre qui est le sel hydraté ; les liqueurs bouillantes donnent le sel anhydre.

Chélidonate triargentique $C^{14}H^{2}O^{10}$,3AgO. — C'est un précipité jaune citron qui s'altère par la dessiccation et même par les lavages. M. Lerch a toujours trouvé un excédant de carbone de 1 pour 100 ; on l'obtient en décomposant le nitrate d'argent par le chélidonate bicalcique ammonical ou par un chélidonate alcalin triatomique.

Chélidonate triatomique d'oxyde d'argent et de chaux $C^{14}H^{2}O^{10}$, CaO,2AgO. — Ce sel prend naissance lorsque le nitrate d'argent et le chélidonate bicalcique ammoniacal sont l'un et l'autre en solution très-concentrée.

Chélidonate ferrique $C^{14}H^{2}O^{10}$,$Fe^{2}O^{3}$. — On traite le chélidonate bisodique par le perchlorure de fer; il se fait un précipité jaune rougeâtre presque insoluble dans l'eau et qui, séché à 100 degrés, se représente exactement par la formule précédente. Ce sel se dissout dans le perchlorure de fer et dans l'acide hydrochlorique, mais en même temps, il se fait une décomposition particulière; la liqueur qui d'abord est limpide et jaune clair, se fonce au bout de

quelque temps, brunit, et perd sa transparence; par le temps et le repos la liqueur s'éclaircit de nouveau, pâlit et devient presque incolore; l'ammoniaque précipite du liquide brun noir une combinaison couleur de rouille qui noircit par un excès d'ammoniaque. M. Lerch admet que l'acide chélidonique s'oxyde, et l'analyse du précipité brun rouge, formé par l'ammoniaque dans le liquide redevenu clair, l'a conduit à une formule qui se rapprocherait de $C^7H^6O^{24},Fe^2O^3$.

L'acide chélidonique se combine aussi à l'oxyde d'antimoine et à l'oxyde de chrome.

La composition des chélidonates triatomiques permet de remarquer une constitution hydrique extrêmement simple; l'acide y introduit intégralement deux de ces hydrates, soit $C^{14}H^2O^{10}$, 5HO, soit $C^{14}H^2O^{10}$,2HO ou bien encore il perd toute son eau d'hydratation comme dans les sels d'argent, de plomb et de fer.

Chélidonates monoatomiques.

M. Lerch n'a analysé que le sel de soude, il l'obtient en ajoutant un peu plus d'acide chélidonique qu'il n'en faut pour constituer le sel monoatomique et en faisant bouillir, le sel cristallise en aiguilles fines; l'eau le décompose en chélidonates diversement constitués et il en est de même de tous les chélidonates monoatomiques. Les chélidonates monoatomiques d'argent et de plomb ne paraissent pas exister.

Le chélidonate monosodique séché à 100 degrés avait pour composition $C^{14}H^2O^{10}$,5HO,NaO.

Chélidonates acides.

Ils s'obtiennent à l'aide des sels biatomiques et d'un excès d'acide chélidonique ou bien encore en les faisant dissoudre à chaud dans l'acide hydrochlorique faible.

Le chélidonate acide de chaux séché à 100 degrés, renferme $C^{14}H^2O^{10}$,2HO,CaO+$C^{14}H^2O^{10}$,5HO.

Le sel de baryte a la même formule que le sel de chaux; le sel de soude contient 1 équivalent d'eau en plus.

M. Lerch a décrit aussi un chélidonate de plomb sexbasique $C^{14}H^2O^{10}$,6PbO. Il le prépare par double décomposition en faisant bouillir le sel bicalcique ammoniacal et l'acétate triplombique.

Nous avons annoncé, en commençant cet article, que l'acide chélidonique était analogue à l'acide méconique; cette ressemblance a certainement déterminé M. Lerch à étudier les chélidonates suivant les idées de M. Liebig sur la constitution des acides.

Nous nous sommes expliqués déjà sur cette hypothèse. Nous nous contenterons de faire remarquer que la composition des deux acides offre des relations très-curieuses. Dans son état de déshydratation très-avancé qui ne s'observe même que dans les combinaisons salines l'acide chélidonique est réduit à $C^{14}H^{2}O^{10}$; dans le même état de combinaison, l'acide méconique renferme $C^{14}HO^{11}$; toute la différence entre ces deux groupements consiste en ce que 1 équivalent d'hydrogène de l'acide chélidonique se trouve remplacé dans l'acide méconique par 1 équivalent d'oxygène

Acide chélidonique. ..... $C^{14}H^{2}O^{10}$
Acide méconique..... $C^{14}HO^{11}$.

Si l'on mettait 1 équivalent d'eau en dehors de l'acide chélidonique combiné en l'exprimant par $C^{14}HO^{9}$,HO, on trouverait entre la série d'hydratation des deux acides, une corrélation parfaite;

On aurait en effet :

Acide chélidonique { $C^{14}HO^{9}$, 6HO premier hydrate
$C^{14}HO^{9}$, 3HO hydrate à 100°.

Du côté de l'acide méconique on a :

$C^{14}HO^{11}$, 6HO premier hydrate
$C^{14}HO^{11}$, 3HO hydrate à 100°.

325.—Sur l'acide euxanthique; par M. O. L. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 385).

Dans un précédent travail (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 512), M. Erdmann a fait connaître la composition de l'acide euxanthique et de quelques-unes de ses combinaisons; il complète ses recherches par l'étude des produits de décomposition que fournit cet acide extrait du *purrée* ou *jaune indien.*

On ne sait toujours rien de certain sur l'origine de la matière connue sous le nom de purrée; cependant on suppose qu'elle constitue l'extrait d'urine de buffle. M. Erdmann en a retiré outre

l'acide euxanthique, de l'acide benzoïque, du chlorure de potassium et une assez forte proportion d'une substance jaune possédant les propriétés et la composition de l'euxanthone.

Les nouvelles recherches de M. Erdmann confirment la formule $C^{40}H^{16}O^{21}$ admise pour l'acide euxanthique.

L'euxanthate de potasse $C^{40}H^{16}O^{21}$, KO, HO cristallise en aiguilles d'un jaune clair, et s'obtient en dissolvant à une douce chaleur l'acide euxanthique dans une solution de bicarbonate de potasse. Ce sel desséché à 120 degrés retient 1 équivalent d'eau qu'il n'abandonne pas sans se décomposer.

En faisant bouillir l'acide euxanthique avec une solution de potasse caustique concentrée, l'acide se dissout facilement sans décomposition, même en employant un grand excès de potasse; seulement il éprouve une transformation intéressante. La solution bouillante traitée par l'acide hydrochlorique se prend en une masse demi-fluide absolument amorphe en partie fondue et nageant à la surface comme de l'huile. Séparée par le filtre, cette masse se transforme peu à peu pendant le lavage ou même sans lavage en acide euxanthique. cristallisé. Ce passage de l'acide euxanthique à l'état amorphe ne s'observe pas en opérant à froid avec une lessive de potasse même concentrée.

L'euxanthate de magnésie peut, suivant l'état de concentration des liqueurs, se présenter, soit à l'état d'une gelée transparente jaune rouge, qui se transforme peu à peu en grains cristallins opaques; soit à l'état d'aiguilles plates et brillantes, en général si petites qu'elles offrent l'aspect d'une poussière cristalline. M. Erdmann ne revient pas sur la composition de ce sel représentée dans son premier mémoire par :

$$C^{40}H^{16}O^{21}, 2MgO.$$

Décomposition de l'acide euxanthique par l'acide sulfurique.

Quand on dissout l'acide euxanthique dans l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'euxanthone $C^{13}H^{4}O^{4}$ et en outre un acide complexe que M. Erdmann étudie sous le nom d'*acide hémathionique*. Cet acide, traité par la baryte, donne une masse gommeuse d'un jaune brun et cassante, sans aucune trace de cristallisation, laissant pour résidu, après la calcination, du sulfate de baryte. La solution du sel de baryte donne, avec l'acétate basique de plomb,

un précipité jaune qui, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide hémathionique libre, sous forme d'un liquide fortement acide qui donne par l'évaporation une masse sirupeuse n'offrant aucune trace de cristallisation. Portée à l'ébullition, la solution contient au bout de quelque temps de l'acide sulfurique libre.

Les autres combinaisons salines de l'acide hémathionique se réduisent par l'évaporation en masse gommeuse sans apparence cristalline. L'analyse du sel de plomb basique a fourni des nombres qui permettent de représenter l'acide hémathionique par :

$$C^{14}H^{7}O^{12}, SO^{3}.$$

L'équation suivante rend compte de cette transformation de l'acide euxanthique en euxanthone et acide hémathionique :

	1 équivalent	d'acide euxanthique....	$C^{40}H^{16}O^{21}$
—	2 id.	d'euxanthone.....	$C^{26}H^{8}O^{8}$
			$C^{14}H^{8}O^{13}$
—	1 id.	d'eau.....	ΠO
			$C^{14}H^{7}O^{12}$
+	1 id.	d'acide sulfurique.....	SO^{3}
		acide hémathionique....	$C^{14}H^{7}O^{12}, SO^{3}$.

Acide chloreuxanthique.

En faisant passer un courant de chlore dans de l'acide euxanthique suspendu dans l'eau, cet acide devient d'un jaune plus foncé floconneux; le produit séparé par la filtration est l'*acide chloreuxanthique*. Par des cristallisations réitérées dans l'alcool, on l'obtient pur, en écailles cristallines brillantes jaune d'or. Dans l'eau mère il reste de l'acide euxanthique inaltéré qui se dissout en brun dans l'ammoniaque, et le carbonate d'ammoniaque.

L'acide chloreuxanthique est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, beaucoup plus dans l'alcool chaud. Il donne avec les alcalis et les oxydes métalliques des précipités gélatineux qui varient du jaune à l'orange et ne présentent aucune apparence cristalline. Deux analyses de l'acide chloreuxanthique pur ont fourni des nombres qui s'accordent avec la formule :

$$C^{40}H^{14}Cl^{2}O^{21}.$$

En agitant l'acide euxanthique suspendu dans l'eau avec un excès de brome, on obtient un produit jaune pulvérulent presque insoluble dans l'eau et l'alcool froid ; ce produit n'est autre que l'*acide bromeuxanthique* $C^{40}H^{14}Br^{2}O^{21}$ correspondant à l'acide chloreuxanthique. Comme lui il forme avec les bases des précipités gélatineux incristallisables. Ces deux acides se comportent avec l'acide sulfurique concentré entièrement comme l'acide euxanthique ; ils donnent de l'euxanthone chlorée ou bromée.

La chloreuxanthone cristallise dans l'alcool en petites aiguilles jaunes. Sa composition correspond à la formule :

$$C^{13}H^{3}ClO^{4}.$$

L'action de l'acide nitrique sur l'acide euxanthique et l'euxanthone donne naissance à de nombreux produits qui paraissent varier suivant la température et la concentration de l'acide. Dans les essais qui suivent, M. Erdmann a employé l'acide nitrique de 1,31.

L'acide nitrique froid n'attaque pas d'abord l'acide euxanthique ; le mélange abandonné pendant vingt-quatre heures laisse déposer, sans réaction violente, une poudre jaune cristalline dont les grains présentent au microscope des agrégats d'aiguilles fines et comprimées. Ce premier produit que M. Erdmann nomme acide nitreuxanthique, forme avec les alcalis un sel jaune. Le liquide qui le recouvre est également jaune et ne dégage par l'agitation que des bulles isolées de gaz. Il ne contient que des traces d'acide oxalique.

A chaud, l'acide nitrique dissout l'acide euxanthique avec coloration en orange foncé ; à une certaine température, il se fait un violent dégagement de vapeurs rouges qui dure encore quelque temps après qu'on a cessé de chauffer. Par le refroidissement, se dépose un acide sous forme de grains jaunes cristallins, qui se distingue du précédent en ce qu'avec les alcalis il produit un sel écarlate. M. Erdmann propose pour cet acide le nom d'acide *kokkinique*. Le sel ammoniacal est soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Dans la liqueur acide dont il provient, on trouve de l'acide oxalique. Si l'action ne dure pas assez longtemps, on n'obtient que très-peu de ce second produit ; encore est-il mélangé de beaucoup d'acide nitreuxanthique. Si au contraire l'ébullition dure trop longtemps, il ne se sépare rien par le refroidissement ; l'acide est détruit et est remplacé par un troisième produit ayant quelque ana-

logie avec l'acide nitropicrique et que M. Erdmann nomme *acide oxypicrique.*

Celui-ci est soluble dans l'eau et cristallise facilement.

L'euxanthone, traitée par l'acide nitrique à froid, n'offre d'abord aucun phénomène ; mais après quelque temps la réaction s'opère, il se dégage des vapeurs rouges, et après refroidissement, il se sépare un acide particulier, l'*acide porphyrinique ;* il est sous forme de poudre jaune cristalline, formant, avec le carbonate d'ammoniaque, un sel rouge de sang, insoluble dans un excès de carbonate, et très-difficilement soluble dans l'eau.

En opérant à chaud, on obtient l'*acide oxyporphyrinique*, qui se distingue de l'acide porphyrinique en ce qu'il forme un sel ammoniacal rouge, facilement soluble dans le carbonate d'ammoniaque. Le troisième produit est, comme avec l'acide euxanthique, de l'acide oxypicrique que l'on trouve déjà dans le liquide d'où provient l'acide oxyporphyrinique. Par l'action prolongée de l'acide nitrique, l'acide porphyrinique, aussi bien que l'acide oxyporphyrinique, sont changés en acide oxypicrique, et finalement en acide oxalique.

L'acide nitreuxanthique est peu soluble dans l'eau ; il forme avec les bases alcalines et les oxydes métalliques des précipités gélatineux peu ou point cristallisables, et variant du jaune à l'orange foncé. Il peut se représenter par la formule : $C^{40}H^{15}O^{21}$, AzO^4 soit de l'acide euxanthique dont 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par AzO^4.

Le produit que M. Erdmann désigne sous le nom d'acide kokkinique paraît constituer un mélange qui fournit à l'analyse des résultats non concordants.

L'acide porphyrinique présente une composition qui peut se traduire par la formule :

$$C^{26}H^5Az^3O^{19}.$$

Il forme avec l'ammoniaque :

Un sel neutre $C^{26}H^5Az^3O^{19} + AzH^3, HO$
et un sel acide $2(C^{26}H^5Az^3O^{19}) + AzH^3, HO + HO.$

L'analyse de l'acide oxyporphyrinique conduit à la formule :

$$C^{26}H^5Az^3O^{20}$$

et sa production s'explique en admettant que 2 équivalents

d'euxanthone se sont combinés avec 3 équivalents d'acide nitrique après élimination de 3 équivalents d'eau.

$$C^{26}H^{8}O^{8} + (AzO^{5})^{3} = C^{26}H^{5}Az^{3}O^{20} + (HO)^{3}.$$

Faute de matière, M. Erdmann n'a pu étudier avec plus de détails ces produits intéressants.

326. — Comparaison des acides angélique et sumbulique; par M. Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 299).

La racine de sumbul contient un acide particulier qui en a été extrait par M. Reinsch; il l'a comparé à l'acide angélique, et à la suite d'analogies assez nombreuses, il a constaté que la solution alcoolique d'acide sumbulique devient à l'instant d'un beau bleu, lorsqu'on y ajoute de l'acide sulfurique. Dans les mêmes circonstances, l'acide angélique ne se trouble pas et change à peine de couleur.

327. — Sur l'acide robinique; par M. Reinsch (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 342).

La racine d'acacia contient un acide particulier, l'acide robinique, combiné à de l'ammoniaque.

En effet, on n'a qu'à épuiser leur racine par l'eau bouillante, évaporer en consistance de sirop, et abandonner le tout pendant quelque temps.

Il se forme une quantité notable de rhomboèdres durs et brillants, qui sont du robiniate ammonique.

Ce sel se dissout dans 20 à 30 parties d'eau; la solution est neutre, sans odeur et presque sans saveur.

La solution concentrée chaude est précipitée par le chlorure calcique en flocons cristallins, par le chlorure barytique en une poudre blanche, en blanc par le sulfate ferreux, l'acétate de plomb, le nitrate mercureux.

L'acétate ferrique et le nitrate d'argent ne produisent qu'un léger trouble.

Pour isoler l'acide, M. Reinsch le combina à l'oxyde mercureux, et traita ensuite par l'hydrogène sulfuré. Il obtint ainsi un sirop incolore qui, par l'addition d'alcool absolu, se remplit de petites aiguilles cristallines.

La racine contient, outre le robiniate ammonique, du sucre

(point de glycyrrhizine), des huiles grasses essentielles, de la chlorophylle, de la cire, du tanin, une matière colorante jaune qui brunit par les alcalis, du mucilage, beaucoup d'albumine, de la fécule, des sels, et un corps basique que l'auteur n'a pu isoler.

328. — Mode général de production des acides $(CH)^nO^4$ **ayant le point d'ébullition au-dessous de 300 degrés;** par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 41).

Dans la formule générale $(CH)^n$, l'auteur entend par n une valeur variant de 4 à 20 équivalents, qui comprend les acides *acétique*, *métacétonique*, *butyrique*, *valérianique*, *caproïque*, *œnanthylique*, *caprylique*, *pélargonique* (nouvel acide) et *caprique*.

Sans s'occuper de refaire ni de contrôler les expériences de MM. Laurent et Bromeis, M. Redtenbacher n'étudie que les produits volatils qui, dans l'oxydation de l'acide oléique, se dégagent avec l'acide nitreux et les autres vapeurs; il y a reconnu la série d'acides que nous venons de transcrire.

L'acide oléique employé, provenait d'une fabrique de bougies où l'on ne se sert que de suif de bœuf. Ce que cet acide oléique peut encore contenir d'acides stéarique et margarique est trop peu de chose pour influencer essentiellement les essais suivants.

Pour l'oxydation, on se servit d'acide nitrique fumant. Il fut chauffé modérément, et l'acide oléique fut versé par petites portions. Il se produit chaque fois une réaction violente qu'il faut laisser calmer avant d'en reverser une nouvelle portion dans la cornue où se trouve l'acide nitrique.

Des vapeurs brunes se condensent en partie dans l'eau du récipient; on voit en même temps se former à la surface de cette eau des gouttes huileuses; le bioxyde d'azote qui se dégage a une très-forte odeur d'acide volatil gras.

M. Redtenbacher fit ainsi bouillir 3 à 4 livres d'acide oléique et condensa tous les produits volatils. La liqueur distillée est incolore, et offre à la surface une couche abondante d'acides gras volatils. Les plus solubles de ces acides sont en dissolution dans le liquide aqueux.

La couche huileuse décantée à l'aide d'une pipette, fut saturée par l'eau de baryte, et les divers acides combinés à la baryte furent isolés par cristallisations successives. Cette couche contenait tous les acides à partir de l'acide valérianique jusqu'à l'acide caprique.

La solution aqueuse des acides plus solubles fut saturée de carbonate de soude et évaporée jusqu'à consistance de sirop. Les premiers cristaux obtenus étaient de l'acétate de soude. L'eau mère traitée par l'acide sulfurique sépara une couche huileuse qui contenait les acides acétique, métacétonique et butyrique. Les deux premiers furent combinés pour l'analyse à l'oxyde d'argent, et le dernier à la baryte.

M. Redtenbacher fournit ensuite des détails d'analyse et de séparation.

1° L'acétate d'argent fut analysé le premier; il fut préparé par double décomposition de l'acétate de soude précédemment indiqué et de nitrate d'argent.

L'acétate s'exprime très-simplement par :

$$C^4H^3O^3, AgO.$$

2° *Acide métacétonique.* Les eaux mères séparées de l'acétate de soude cristallisé furent traitées par l'acide sulfurique. Il se forma une couche huileuse qui commença à bouillir à 110°. Ce qui se condensa entre 120 et 140 degrés, fut saturé d'ammoniaque, précipité par le nitrate d'argent et bouilli jusqu'à solution complète. Par le refroidissement, le métacétonate cristallise.

L'analyse ne laissa aucun doute sur la composition :

$$C^6H^5O^3, AgO.$$

3° *Acide butyrique.* Il se trouvait dans le produit acide bouillant de 140 à 164 degrés. Il fut saturé par la baryte et évaporé. Ce sel et tous ceux qui suivent furent analysés par le chromate de plomb.

L'analyse donna :

$$C^8H^7O^3, BaO.$$

4° *Acide valérianique.* Le valérianate de baryte formait le plus soluble des sels combinés à la baryte : ses propriétés et sa composition sont tout à fait d'accord avec celles du valérianate de cette base.

$$C^{10}H^9O^3, BaO.$$

5° *Acide caproïque.* Les cristaux qui avaient fourni le valérianate, furent redissous plusieurs fois, et les premiers cristaux présentèrent la composition du caproate :

$$C^{12}H^{11}O^3, BaO.$$

6° *Acide œnanthylique.* L'auteur présume que cet acide, obtenu en très-petite quantité entre la cristallisation de l'acide caproïque et celle de l'acide caprylique, est l'acide découvert par M. Tilley. Il s'obtient en feuilles nacrées qui reparurent toujours sous la même forme dans chaque nouvelle cristallisation. M. Redtenbacher n'eut que juste assez de substance pour déterminer le poids atomique du sel.

Il trouva pour composition :

$$C^{14}H^{13}O^{3}, BaO.$$

7° *Acide caprylique.* Ce sel moins soluble que le précédent fut obtenu en petits grains très-fins. Traité par l'acide sulfurique, il exhala l'odeur bien connue :

Il renfermait :

$$C^{16}H^{15}O^{3}, BaO.$$

8° *Acide pélargonique.* Ce nouvel acide qui par la baryte forme un sel en grandes feuilles nacrées, peut au premier abord être pris pour un mélange d'acides caprique et caprylique. L'auteur l'a purifié plus complétement en réitérant les cristallisations.

M. Pless a jadis extrait du *pelargonium roseum*, un acide dont le sel d'argent offre, avec celui de M. Redtenbacher, assez d'analogie pour que celui-ci ait cru devoir donner à son acide le nom de pélargonique.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^{18}H^{17}O^{3}, AgO.$$

Le pélargonate de baryte a une cristallisation analogue à celle du valérianate et de l'œnanthylate, mais il est moins soluble dans l'eau et dans l'alcool, moins soluble aussi que le caprylate, mais plus soluble que le caprate. Du reste, il concorde avec tous les sels de baryte contenant des acides gras volatils. Séché à 110 degrés, il ne rend que très-peu d'eau.

L'auteur ne peut presque rien dire de l'hydrate de l'acide, ayant eu trop peu de substance entre les mains. C'est un acide gras, de consistance butyreuse ; il se fige facilement et devient solide ; il se dissout très-difficilement dans l'eau, mais bien dans l'éther et l'alcool.

9° *Acide caprique.* Pour cet acide qui de toute la série a le point d'ébullition le plus élevé, et qui est ainsi le plus difficile à produire,

l'auteur a manqué de substance ; il a pu cependant obtenir un sel dont le poids atomique est d'accord avec celui du caproate de baryte.

Après cette série d'acides gras volatils, l'auteur mentionne encore un corps non volatil qui se produit dans cette oxydation de l'acide oléique, et qui, en présence de l'eau, se transforme d'une part en acide subérique et pimélique, et de l'autre en acide gras volatil.

Quand par exemple on interrompt l'oxydation avant que la couche grasse ait entièrement disparu de la cornue, on voit, par le refroidissement surnager une matière grasse consistante, qui après avoir été lavée à l'eau répand une forte odeur de sueur.

Ce corps est plus lourd que l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il ne peut être distillé. Chauffé beaucoup au-dessus de 110 degrés, il semble se consumer, dégage une odeur de cannelle, puis de l'acide nitreux, puis distille des acides gras volatils. Le résidu devient entièrement noir et tenace ; mais on y peut encore reconnaître l'acide subérique. Avec la potasse il donne une solution rouge de sang, et peut être précipité par un acide sans altération. Bouilli avec l'eau dans une cornue, il se décompose en acides gras volatils et en acides subérique et pimélique qui restent en solution.

Ce corps paraît ainsi contenir, combiné à l'acide hyponitrique, cette partie de l'acide oléique qui produit les acides subérique et pimélique ainsi que les acides $(CH)^2O^4$; mais comme il n'est pas possible de l'obtenir pur, l'auteur ne l'a pas soumis à un plus ample examen.

329. — Recherches sur les corps gras ; par M. J. Gottlieb (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 33).

L'étude de l'acide oléique laissait encore des lacunes considérables qu'il était sans doute difficile de combler ; car depuis M. Chevreul, plusieurs chimistes habiles l'avaient entrepris et aucun n'y était parvenu. M. Gottlieb a exécuté sur ce sujet un travail de précision remarquable où le fait de composition paraît fixé, où plusieurs erreurs sont corrigées, où l'intérêt des détails s'ajoute encore à la solution satisfaisante des questions principales.

Les premières remarques de M. Gottlieb portent sur les acides gras contenus dans la graisse d'oie : il en fit bouillir plusieurs livres avec une lessive de potasse, puis distilla le savon formé avec un léger excès d'acide sulfurique. Bien que la distillation eût été ména-

gée et continuée durant sept jours, il ne se présentait qu'une petite quantité d'acides volatils (butyrique, caprique?) qui rappelaient l'odeur de ceux qui s'obtiennent dans la saponification du beurre. Il n'y en eut point assez pour une analyse. Les acides fixes furent pressés dans du papier et séparés ainsi en grande partie de l'acide oléique : un traitement par l'alcool acheva de l'enlever et la masse ainsi épaissie était solide, brillante et fusible à 58 degrés. C'est un mélange d'acides stéarique et margarique dont M. Gottlieb constate la composition par une analyse directe. Comme la séparation de ces deux acides ne se fait que difficilement par les traitements d'alcool bouillant, et en opérant sur de grandes quantités, il rechercha par des mélanges directs le déplacement du point de fusion. L'acide stéarique fond de 70 à 75 degrés, l'acide margarique de 64 à 65 degrés. Le point de fusion des mélanges s'abaisse comme on va le voir au-dessous de 64 degrés, de sorte qu'il en est des corps gras comme des métaux qui fournissent des alliages plus fusibles que chaque métal en particulier. Cette donnée est d'autant plus importante qu'elle contredit plusieurs assertions relatives à la valeur du point de fusion des corps gras.

Les caractères extérieurs de ces mélanges offrent aussi des différences notables, ainsi qu'on en pourra juger par le tableau suivant :

Acide stéarique.		Acide margarique.	Point de fusion.	
30	parties sur	10 ...	65°,5	cristallisation pure et brillante.
25	—	10 ...	65°	id.
20	—	10 ...	64	aspect moins cristallin.
15	—	10 ...	61	id.
10	—	10 ...	58	id.
10	—	15 ...	57	masse opaque cassante, d'un aspect de porcelaine.
10	—	20 ...	56°,5	moins opaque.
10	—	25 ...	56	cristallisation pure et brillante.
10	—	30 ...	56	id.

Acide oléique. — MM. Chevreul, Varrentrapp, Bromeis et Laurent ont donné de l'acide oléique des formules diverses qui ne peuvent s'appliquer, suivant M. Gottlieb, qu'à des produits impurs. Les différences de l'analyse tiennent à la rapidité avec laquelle l'acide oléique libre absorbe l'oxygène atmosphérique.

Pour arriver à un résultat satisfaisant, il faut, surtout si la température excède 10°, protéger autant que possible les substances contre le contact de l'air. Ainsi la dessiccation doit avoir lieu dans un courant d'acide carbonique ou dans le vide; quant au pesage de l'acide oléique, il faut y procéder par la température la plus basse possible.

L'acide pur s'extrait de l'acide brut combiné d'abord à l'oxyde de plomb, dissous à l'état de savon plombique dans l'éther et séparé ainsi de tout autre acide solide, qu'il provienne de l'huile d'amandes, de l'huile d'olives, de la graisse d'oie ou du beurre. L'acide brut contient toujours outre l'acide pur, des produits d'oxydation et une matière colorante brune. Voici comment il faut procéder pour arriver à une purification complète.

L'on a saturé l'acide brut par de l'ammoniaque caustique, et l'on a précipité de cette dissolution l'oléate barytique par le chlorure barytique. Le précipité ayant été lavé et séché a été traité ensuite par de l'alcool bouillant, qui dissout mieux le sel de l'acide suroxygéné, et précipite pendant le refroidissement l'oléate barytique pur. La partie qui ne se dissout pas et qui fond facilement pendant l'ébullition, pourrait être chauffée trop fortement contre le verre, de sorte que dès qu'elle fond il faut l'en retirer, la réduire en poudre, la faire de nouveau bouillir avec de l'alcool, répéter cette opération jusqu'à ce qu'elle se soit entièrement dissoute, et purifier, par de nouvelles cristallisations dans l'alcool, le sel qui se dépose par le refroidissement.

M. Gottlieb a ensuite décomposé ce sel par une dissolution d'acide tartrique dans l'eau bouillie : on introduit dans ce but le sel et l'acide dans un flacon bien bouché. L'acide oléique qui se sépare et qui vient nager à la surface est transparent et incolore. Il ne reste plus qu'à le laver avec de l'eau bouillie à une température de 10 degrés, ou aussi rapprochée que possible de 0°, pour empêcher l'oxydation.

Quand on opère sur une quantité considérable d'acide oléique, qu'il est facile d'obtenir dans les fabriques de stéarine, on enlève l'acide stéarique et l'acide margarique par les moyens ordinaires et on l'expose ensuite à une température de 6 ou 7 degrés. L'acide inaltéré cristallise, tandis que l'acide suroxydé reste dissous. On décante le liquide, l'on exprime la masse cristalline dans une presse refroidie, puis on la fait fondre de nouveau, on l'expose encore

au froid, on exprime les cristaux et l'on continue de même plusieurs fois de suite. Chaque fois que l'acide a été exprimé, il est plus blanc et plus brillant et il devient finalement à l'état solide, comme l'acide stéarique pressé. L'acide oléique n'est cependant point encore pur; il faut le dissoudre dans une très-petite quantité d'alcool, faire figer la dissolution à 6 ou 7 degrés, exprimer les aiguilles blanches et brillantes qui se déposent, répéter cette opération encore une ou deux fois, et enfin faire sécher l'acide dans le vide ou dans une atmosphère d'acide carbonique. Cette méthode ne peut être suivie qu'en hiver, lorsqu'il fait un froid suffisant. L'huile brune suroxydée perd sa fluidité par le froid, mais ne se fige pas au-dessus de 14 degrés.

L'acide oléique qui a été purifié de cette manière, cristallise, surtout par l'exposition au froid de la dissolution alcoolique saturée, en longues aiguilles blanches qui se conservent à une température inférieure à + 14 degrés; mais à cette température elles fondent et se réduisent en un liquide huileux, incolore, insipide, inodore et qui ne rougit pas le papier de tournesol. La dissolution alcoolique ne rougit pas non plus le papier de tournesol. A 4 degrés il se fige de nouveau en se contractant fortement, de sorte que l'acide qui se fige sur les bords exprime la partie encore liquide du centre. A l'état solide il est assez dur et ne s'oxyde pas à l'air; mais fondu il absorbe l'oxygène de l'air.

L'analyse de l'acide oléique libre et celle des oléates de plomb et de baryte ne laissent aucun doute sur la formule :

$$C^{36}H^{34}O^{4} = C^{36}H^{33}O^{3},\ HO$$

Le sel de baryte renferme $C^{36}H^{33}O^{3}$, BaO

et celui de plomb $C^{36}H^{33}O^{3}$, PbO.

Pour préparer les oléates insolubles dans l'alcool, on fait d'abord l'oléate de soude : pour cela l'acide oléique pur est dissous dans de l'alcool absolu bouillant auquel on ajoute du carbonate de soude anhydre, tant que l'acide carbonique se dégage : on filtre, on ajoute de l'eau bouillie et la solution refroidit en vase clos. On obtient alors par double décomposition ces oléates insolubles. C'est ainsi que furent préparés ceux de baryte et de plomb. L'oléate d'argent se détruit en réduisant l'oxyde.

Les produits oxydés et colorés qui accompagnent l'acide oléique brut, saturent une proportion de base infiniment moindre que l'acide

pur. C'est à cela qu'il faut attribuer la capacité de saturation si faible assignée jusqu'ici à l'acide oléique.

L'acide oléique brut retiré de la graisse d'oie est sensiblement pur, bien qu'il soit coloré ou jaune.

Action de l'oxygène sur l'acide oléique. — M. Bromeis a fait remarquer le premier que l'acide oléique peut absorber jusqu'à 20 fois son volume d'oxygène.

L'analyse de M. Gottlieb lui a permis de reconnaître que l'oxydation porte uniquement sur l'hydrogène; il se fixe en outre 1 équivalent d'oxygène.

Ainsi l'acide oléique s'exprimant par :

$$C^{36}H^{34}O^{4}$$

le produit de la réaction renferme :

$$C^{36}H^{33}O^{5}.$$

On peut admettre simplement que 1 équivalent d'oxygène se substitue à 1 équivalent d'hydrogène.

Ce produit est encore acide : il forme un éther contenant :

$$C^{36}H^{32}O^{4}, C^{4}H^{5}O.$$

La dissolution alcoolique de cet acide oxyoléique mélangée avec un peu d'ammoniaque caustique, a produit, avec le nitrate d'argent aussi dissous dans l'alcool, un précipité floconneux, léger, facile à laver, qui, après sa dessiccation dans le vide, s'est représenté par :

$$3(C^{36}H^{33}O^{5}), AgO.$$

Lorsqu'on chauffe l'acide oléique, l'absorption de l'oxygène est beaucoup plus rapide, et la combustion porte également sur le carbone, l'acide devient roux, jaunâtre, et ne se fige plus par le refroidissement.

Les nombres trouvés par M. Gottlieb, en analysant un produit exposé durant cinq heures à 100 degrés, s'accordent avec la formule :

$$C^{34}H^{33}O^{5}.$$

Acide élaïdique. — Les nombres de composition obtenus dans

l'analyse de l'acide oléique, se confondent avec ceux que fournit l'acide élaïdique. Ce sont en effet deux produits isomères.

On peut résumer ainsi les différences qui sont très-notables : l'acide oléique est sans action sur la teinture de tournesol, l'acide élaïdique la rougit fortement ; l'acide oléique est fusible à 14 degrés et cristallise dans l'alcool en longues aiguilles ; l'acide élaïdique cristallise en grandes lames, et fond à 44 degrés.

L'acide oléique pur, traité par l'acide nitreux, se solidifie bientôt en masse cristalline, blanche, sans la moindre trace de corps rouge, et si l'on n'emploie pas un excès d'acide nitreux, l'acide oléique se transforme presque complétement en acide élaïdique qui est pour ainsi dire pur et d'un point de fusion à peu près normal.

Il suffit d'un peu d'acide nitreux $\frac{1}{200}$ environ du poids de l'acide gras pour produire cette transformation intéressante ; mais elle est subordonnée dans sa marche à la proportion du produit nitreux, et exige plusieurs jours si la dose d'acide est minime. C'est là un phénomène de petite quantité que M. Gottlieb a établi par des expériences décisives, sans parvenir toutefois à l'expliquer par quelque action progressive, semblable à celles qui interviennent dans toutes ces métamorphoses lentes.

L'acide nitreux produit de l'ammoniaque en agissant sur l'acide oléique ; il se forme aussi quelques bulles d'azote dû sans doute à la réaction ultérieure de l'acide nitreux sur l'ammoniaque.

Il se forme encore, mais en quantité très-faible, une matière huileuse insoluble dans l'eau, non combinable aux acides et aux bases, et dont l'odeur est analogue à celle de l'acide élaïdique brut ; on obtient cette matière en dissolvant l'acide élaïdique aussitôt après sa formation et sans le purifier, dans un peu d'alcool : on y ajoute de l'hydrate de chaux que l'on mélange et l'on distille au bain de chlorure de calcium.

Le produit de la distillation renferme en outre de l'alcool et de l'ammoniaque. La matière précédemment indiquée n'a pas été analysée en raison de sa petite quantité.

M. Gottlieb n'a pu parvenir, comme l'avaient indiqué MM. Pelouze et Boudet, à convertir en acide élaïdique l'acide margarique mélangé à l'acide oléique.

Action de l'oxygène sur l'acide élaïdique. — L'acide exposé à l'air par une température de 100 degrés, se fige bien par le refroidissement, mais entre les cristaux se trouve une substance fluide

qui, par la pression, laisse des taches grasses sur le papier. Pour étudier cette modification, M. Gottlieb laissa l'acide pendant quinze jours exposé à l'air par une température d'environ 65 degrés. Il prit une odeur rance, se volatilisa en partie, et laissa une masse à peine fluide et jaunâtre. L'acide nitreux ne put ramener cette masse à l'état d'acide élaïdique.

Elle avait pour composition :

$$C^{36}H^{33}O^{18}.$$

Produit de la distillation de l'acide oléique. — L'on sait que l'acide oléique se convertit par la distillation en acide sébacique. M. Gottlieb a remarqué qu'il produit d'autant plus d'acide sébacique qu'il est plus pur, et d'autant moins que l'oxydation est avancée. Mais il produit en outre deux autres acides volatils, que M. Gottlieb a séparés de l'huile empyreumatique qui les accompagne, au moyen du carbonate sodique; il les a ensuite combinés avec la baryte, et a reconnu que l'un est de l'acide caprylique, et l'autre de l'acide caproïque. La quantité relative de ces acides était la même en distillant l'acide oléique oxygéné ou l'acide pur. L'acide élaïdique pur ne les produit pas par la distillation.

330. — Sur la préparation de l'acide butyrique; par M. Schubert (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 47).

On remplace le fromage par de la viande et le sucre par de la colle d'amidon ou de la bouillie de pommes de terre. On ajoute comme toujours de la craie, et en cinq ou six jours la réaction est terminée.

331. — Sur l'acide contenu dans le fruit du caroubier; par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 177).

Le fruit du caroubier (silique douce, pain de Saint-Jean) renferme de l'acide butyrique en proportion très-notable. Avec 5 livres de ce fruit, M. Redtenbacher a préparé facilement 30 grammes d'acide butyrique pur. Il suffit de distiller le fruit coupé en petits morceaux avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique. Le produit de la distillation saturé par du carbonate de soude est évaporé jusqu'à ce que la liqueur ne présente plus qu'un petit volume, puis

distillé de nouveau avec une suffisante quantité d'acide sulfurique. L'acide butyrique distille alors parfaitement pur et incolore. L'analyse du butyrate d'argent a conduit M. Redtenbacher à la formule admise.

$$C^8H^7O^3,AgO.$$

332. — Recherches de chimie organique; par M. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 498).

Distillation sèche du butyrate de cuivre.

Le butyrate de cuivre qui a servi aux expériences suivantes, était parfaitement pur : on l'a obtenu en précipitant une dissolution de butyrate de soude, légèrement acide, par le sulfate de cuivre. Ce butyrate de cuivre, peu soluble dans l'eau, se dissout en proportion notable dans l'alcool, et peut être obtenu de cette dernière solution en très-beaux cristaux parfaitement nets.

Ces cristaux paraissent appartenir au cinquième type cristallin. Ce sont des prismes obliques à bases rhomboïdales, dont les deux angles solides correspondants sont modifiés par des facettes.

L'action de la chaleur sur le butyrate de cuivre anhydre donne des résultats d'une grande netteté, lorsqu'on a soin d'opérer à une température constante. Voici les faits que l'on observe en soumettant ce sel à l'action d'une température croissante dans un bain d'huile ou d'alliage :

Jusqu'à 245 degrés, il ne subit pas d'altération, il ne brunit que très-légèrement contre les parois du tube; mais, à cette température, le dédoublement commence et s'effectue complétement entre 240 et 250 degrés.

Les produits de ce dédoublement sont :

1° Un liquide volatil, incolore et parfaitement homogène, qui passe à la distillation;

2° Des gaz, dont le dégagement a lieu pendant toute la durée de l'opération;

3° Enfin, un résidu de cuivre métallique très-divisé, mêlé à une proportion de charbon assez notable.

Le produit liquide présente la composition et toutes les propriétés de l'acide butyrique dans son plus grand état de pureté; il entre en ébullition à 163 degrés, et distille en totalité à cette température.

En faisant usage d'un appareil convenable l'auteur a déterminé,

dans une seule et même opération, la quantité d'acide butyrique formé, le poids du résidu et le volume des gaz. Les résultats obtenus donnent en moyenne les nombres suivants : 1 gramme dégage 46 centimètres cubes de produits gazeux dont la densité, rapportée à l'air, est de 1,5 environ :

Le butyrate de cuivre, parfaitement desséché, fournit par la distillation, à la température de 245 degrés :

60	parties d'acide bntyrique normal,
9	parties de produits gazeux,
31	parties de résidu,
pour 100	parties de butyrate employé.

Le butyrate de cuivre $C^8H^7O^3,CuO$, renferme 26,6 pour 100 de cuivre métallique. Comme le résidu s'élève à 31 pour 100, on voit qu'il se forme un dépôt de charbon équivalent à 4,4 pour 100.

Il est à remarquer que, dans cette réaction, il ne se forme ni eau ni butyrone.

Les gaz qui se forment dans ces circonstances se composent uniquement d'acide carbonique et d'hydrogène percarboné en volumes à peu près égaux sans mélange d'oxyde de carbone.

Quand on expose brusquement du butyrate de cuivre à une haute température, il se forme entre autres produits une substance blanche très-bien cristallisée, donnant avec l'alcool une dissolution incolore, mais qui se colore en vert foncé par l'ébullition en laissant déposer du cuivre métallique.

333. — Observation sur la nature des eaux de condensation provenant de l'évaporation du jus de betteraves dans le vide; par M. Boissenot (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 93).

Après un examen minutieux de ces eaux de condensation, l'auteur se résume en concluant :

1° Que pendant l'évaporation du jus de betteraves dans le vide, une partie est projetée ou entraînée dans le courant de vapeur; que là, sous l'influence de l'ammoniaque et de la température de la vapeur, une partie de la matière sucrée est décomposée, en donnant naissance d'abord à de l'acide ulmique; puis, lorsqu elle arrive avec les eaux de condensation au contact de l'air, et pendant tout le temps que celles-ci restent alcalines et à une température assez

élevée, de l'acide formique se produit simultanément avec de l'acide ulmique;

2° Que bientôt après, le refroidissement du liquide arrivant, la fermentation s'y manifeste avec dégagement de gaz acide carbonique, de gaz hydrogène carboné et d'une odeur fétide particulière; il devient visqueux, acide, réagit sur l'ulmate d'ammoniaque, et met à nu de l'acide ulmique dans un état de division tel qu'il en est coloré en brun foncé;

3° Que pendant les phases de cette fermentation, qui s'exécute sur une si grande échelle, il se produit de l'alcool, des acides acétique, lactique et butyrique; ces acides libres quoique étendus de beaucoup d'eau, attaquent avec énergie les garnitures des pistons, des pompes pneumatiques, et principalement la fonte des cylindres dont ils dissolvent la majeure partie du fer, en laissant pour résidu un carbure de fer qui possède tous les caractères de la plombagine;

4° Que la matière sucrée entraînée, se renouvelant chaque jour, ne se trouve pas entièrement décomposée, mais amenée à l'état de glucose.

5° Enfin, que le lait de chaux ayant la propriété de neutraliser les acides libres, de précipiter l'acide ulmique, il est avantageux de l'employer et de le mêler au commencement de la dernière sinuosité des fossés, par un moyen mécanique quelconque, avec l'eau de condensation, afin que celle-ci ait le temps de déposer le précipité abondant d'ulmate de chaux formé, et de devenir limpide avant son arrivée au puisard. Alors elle peut servir pendant un certain temps à la condensation des vapeurs sans nuire aux appareils pneumatiques.

334.—Acide et éther adipique; par M. Malaguti (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 311).

Voici un procédé à l'aide duquel M. Malaguti a pu produire beaucoup d'acide adipique.

Il fit bouillir dans une grande cornue munie d'un récipient, du suif ordinaire avec de l'acide nitrique du commerce qu'il renouvela de temps en temps, après avoir fait agir plusieurs fois de suite la partie distillée. Il continua ainsi jusqu'à disparition de la matière grasse et apparition de cristaux dans le récipient refroidi, ensuite il concentra le liquide au bain-marie, elle se prit en une masse cristalline par le refroidissement: il la jeta sur un entonnoir; la lava d'a-

bord avec de l'acide nitrique concentré, puis avec de l'acide étendu, et enfin avec l'eau froide. La matière fut enfin cristallisée dans l'eau bouillante.

M. Malaguti a aussi obtenu l'*éther adipique*, au moyen de l'alcool et du gaz hydrochlorique. La densité de cet éther est de 1,001 à 20°,5, il entre en ébullition à 230 degrés en s'altérant. Il a l'aspect d'une matière huileuse un peu ambrée, ayant une odeur très-prononcée de pommes de reinette et une saveur amère et caustique à la fois. Il est décomposé par les alcalis avec dégagement d'alcool. Le chlore l'attaque facilement avec dégagement de HCl, mais sous l'influence prolongée de cette action, l'éther adipique ne tarde pas à s'épaissir et à acquérir la consistance de la térébenthine.

Soumis à l'analyse, l'acide adipique a été trouvé composé de :

$$C^{10}H^{9}O^{4}.$$

C'est donc un isomère de l'acide sébacique et du subérate de méthylène.

335. — Acides palmitique et palmitonique; par M. H. Schwarz (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 58).

Dans une préparation d'acide palmitique, M. Schwarz prit de l'acide brut tel qu'on le trouve dans le commerce. Malgré plusieurs cristallisations dans l'alcool, cette substance ne put être amenée au point de fusion de l'acide palmitique pur (60 degrés centigrades), et ne dépassa jamais 53 degrés; le point de solidification resta constamment à 51 degrés.

D'ailleurs les autres propriétés de cette substance la distinguent encore de l'acide palmitique, tel que l'a décrit M. Frémy, et tel que l'a analysé M. Stenhouse. A l'état de la plus grande pureté possible, elle cristallise en masse grenue, mate, et d'un blanc éclatant. Quand la solution a été beaucoup étendue et refroidie très-lentement, elle cristallise en flocons étoilés, et en petites feuilles agglomérées.

Fondu et cristallisé, le nouvel acide forme une masse transparente, analogue à la cire; sa cassure est légèrement fibreuse; de plus, il ne s'altère pas pendant la distillation. Il est impossible d'extraire de la portion distillée la moindre trace d'acide gras, ce qui prouve l'absence totale d'acide oléique. Saponifiée avec de la po-

tasse et traitée par l'alcool chaud, la matière donne un savon transparent dans lequel il ne se forme de cristaux dendritiques qu'au bout de quelque temps de repos, jusqu'à ce qu'enfin la masse devienne opaque et blanche. Une solution alcoolique donne, avec l'ammoniaque en excès, une poudre faiblement cristalline, ammoniacale et soluble dans l'eau; cette poudre, dissoute dans l'alcool bouillant, fournit avec le chlorure de barium, le nitrate d'argent et l'acétate de plomb, des précipités caséeux, blancs, fort peu solubles.

Cinq combustions très-concordantes ne laissent aucun doute sur la formule :

$$C^{31}H^{30}O^{3}, HO.$$

L'acide distillé possède sensiblement la même composition : les premières parties distillées sont identiques à l'acide pur, mais l'action prolongée de la chaleur abaisse le point de fusion, et élève la proportion de carbone; il suffit néanmoins d'une dissolution dans l'alcool pour revenir à l'acide pur.

Dans la préparation des sels de baryte et d'argent, la quantité de base est variable, mais les rapports du carbone et de l'hydrogène de la partie organique correspondent toujours à l'analyse de l'acide libre.

$$C^{31}H^{30}O^{3}, MO.$$

L'analyse de l'éther a donné des résultats plus certains. On dissout à chaud l'acide pur dans l'alcool absolu, et l'on y fait passer du gaz hydrochlorique. L'éthérification se manifeste par un trouble soudain et la séparation lente de gouttes huileuses; ce nouvel éther est difficilement soluble dans l'alcool chaud. Après avoir été lavé avec beaucoup d'eau chaude, il se transforme à 25 degrés en une masse cristalline. Ce point de solidification, fixé à 25 degrés, prouve de nouveau l'absence de tout acide oléique.

Refroidi, l'éther cristallise en larges feuilles molles et brillantes, qui réfractent la lumière presque comme le chlorate de potasse.

L'analyse s'accorde très-bien avec la formule :

$$C^{31}H^{30}O^{3}, C^{4}H^{5}O.$$

L'éther, préparé avec l'acide distillé, offre de même que l'acide un excédant de carbone.

Ce nouvel acide ne s'oxyde point par l'acide nitrique. Le point de solidification reste exactement à 51 degrés, et des essais analytiques ont prouvé que l'acide ne se trouve nullement altéré après deux, six, et même douze heures d'action de l'acide nitrique.

M. Schwarz, pour compléter son travail, a préparé l'acide palmitique selon la méthode de M. Frémy. Il prit de l'huile de palme dont l'acide oléique avait été exprimé par simple pression, et obtint un acide composé de :

$$C^{32}H^{31}O^{3}, HO.$$

Cet acide palmitique s'altère un peu par la distillation, même dans un courant d'acide carbonique; il reste bien à peu près incolore, mais le point de solidification baisse à 37 degrés; l'analyse indique aussi une augmentation dans la proportion du carbone; mais en traitant par l'alcool l'acide distillé et le faisant cristalliser de nouveau, on revient à l'acide normal.

L'éther palmitique offre une composition qui s'exprime par :

$$C^{32}H^{31}O^{3}, HO + C^{32}H^{31}O^{3}, C^{4}H^{5}O.$$

M. Schwarz a analysé un palmitate de potasse qui, séché à 100 degrés, formait une masse transparente et déliquescente. Il lui assigne pour formule :

$$2(C^{32}H^{31}O^{3}, HO), KO, HO.$$

Il termine en signalant une transformation très-curieuse de l'acide palmitique; chauffé longtemps à l'air de 250 à 300 degrés, cet acide composé de $C^{32}H^{31}O^{3}$, HO perd 1 équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène, reproduisant ainsi l'acide nouveau extrait de l'acide brut $C^{31}H^{30}O^{3}$, HO, et que l'auteur propose d'appeler acide *palmitonique*.

336. — Recherches chimiques sur l'huile de ben; par M. Philippe Walter (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1143).

M. Walter a reconnu que l'huile de ben saponifiée ne donne pas d'acide gras volatil, mais quatre acides gras fixes, savoir : de l'acide stéarique et de l'acide margarique, et deux acides nouveaux, l'acide *bénique* et l'acide *moringique*.

Acide bénique. — Il se trouve dans l'huile de ben en très-petite quantité, en sorte que si l'on opère sur peu d'huile de ben à la fois, il échappe aisément. Cependant, en opérant sur plusieurs centaines de grammes, en examinant la manière toute particulière dont il cristallise, il n'a pas été permis de douter que c'est un acide qui diffère complétement de l'acide margarique.

Les résultats de son analyse conduisent en outre à la formule brute :

$$C^{30}H^{30}O^{4}.$$

S'il n'est pas permis de confondre l'acide bénique avec l'acide margarique, il est bien plus difficile de prouver la dissemblance de l'acide bénique et de l'acide éthalique.

L'acide bénique est plus soluble dans l'alcool que l'acide margarique, mais moins soluble que l'acide éthalique. Il cristallise de la dissolution alcoolique en mamelons très-volumineux, tandis que l'acide éthalique cristallise, soit en aiguilles, soit en choux-fleurs. L'acide éthalique provenant de la saponification du blanc de baleine, par la chaux, ressemble, dans sa cristallisation, davantage à l'acide bénique que l'acide éthalique provenant du traitement de l'éthal par la potasse. Son point de fusion a été trouvé de 52 à 53 degrés; il tient le milieu entre l'acide éthalique et l'acide myristique, le point de fusion du premier étant 55 degrés, et celui du second, 49 degrés.

On voit que les caractères physiques de l'acide bénique et sa composition sont tellement rapprochés de ceux de l'acide éthalique, qu'il était nécessaire de voir si l'on ne rencontrerait pas quelques différences dans les combinaisons que ces deux acides forment.

L'éther bénique est très-soluble dans l'alcool, et se dépose de la dissolution, en masse cristalline, sans présenter des cristaux distincts. Il fond à une température très-basse, de sorte qu'en l'exprimant entre des doubles de papier joseph, il ne faut pas le tenir entre les mains, la chaleur des mains étant suffisante, et au delà, pour le fondre.

La formule de l'éther bénique est :

$$C^{30}H^{29}O^{3}, C^{4}H^{5}O.$$

Quant à l'autre acide gras, extrait de l'huile de ben, M. Walter le nomme *moringique*, du nom de la plante qui fournit les semences de ben (*moringa aptera*).

Cet acide a pour formule :

$$C^{30}H^{28}O^{4} = C^{30}H^{27}O^{3}, HO.$$

L'acide moringique est incolore ou légèrement coloré en jaune ; sa saveur est fade ; il prend à la gorge, son odeur est faible, il rougit le papier de tournesol ; il est très-soluble dans l'alcool ordinaire, même à froid ; soluble dans l'esprit de bois, l'éther et l'essence de térébenthine ; son poids spécifique est 0,908 à 12°,5 ; enfermé dans un flacon bouché à l'émeri long et étroit, et plongé dans de la glace pilée, il se solidifie en prenant une forme cristalline. Dans différents endroits du flacon, on voit d'abord se former des points qui deviennent les centres d'une cristallisation ; ces points qui vont en augmentant, ne tardent pas à se rejoindre réciproquement et présentent alors une cristallisation qui ressemble tout à fait à la cristallisation de l'étain sur la tôle, quand on vient à chauffer le ferblanc et à le refroidir brusquement dans quelques endroits. Traité par l'acide sulfurique ordinaire, il prend une couleur rouge de sang, l'acide sulfurique lui-même se colore d'une manière plus foncée que l'acide qui surnage. Si l'on chauffe le tout, il y a dégagement d'acide sulfureux ; l'acide brunit et noircit à mesure que la décomposition s'avance.

L'analyse de l'éther moringique et du moringate de méthylène, ont fixé avec certitude la formule de l'acide moringique.

337.—Méthode pour séparer la glycérine ; par M. Rochleder (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 260).

M. Rochleder propose l'action des acides pour séparer la glycérine.

On dissout l'huile de ricin dans l'alcool absolu, puis on fait passer dans la solution chauffée un courant de gaz hydrochlorique sec. Lorsque le gaz a suffisamment agi, on secoue la liqueur avec de l'eau, on obtient une émulsion qui se sépare bientôt en une couche huileuse nageant à la surface, et une couche inférieure aqueuse fortement acide.

Cette dernière est enlevée à l'aide d'un siphon, évaporée au bain-marie dans une capsule de platine.

Il s'échappe d'abord une grande quantité d'acide hydrochlorique, et il reste en dernier lieu une masse sirupeuse et jaunâtre. Celle-ci, traitée par l'éther, ne se dissout qu'en partie. Cette portion insoluble

dans l'éther est une substance qui après avoir été séchée dans le vide, offre toutes les propriétés de la glycérine.

La matière huileuse dissoute par l'éther, contient des éthers complexes formés par les acides de l'huile de ricin.

338. — Fermentation de la glycérine. — Production nouvelle de l'acide métacétonique ; par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 174).

On ajoute du ferment bien lavé à une dissolution de glycérine dans beaucoup d'eau, et l'on expose le mélange pendant plusieurs mois à une température de 20 à 30 degrés. Il se fait un dégagement gazeux, le ferment surnage et noircit en même temps que la liqueur devient acide ; on sature l'acide libre à mesure qu'il se produit par le carbonate de potasse, on remplace l'eau qui s'évapore et l'on fait de temps en temps tomber le ferment par l'agitation. Lorsque l'acidité n'augmente plus, on filtre et on évapore à siccité. On décompose ensuite le produit salin par l'acide sulfurique affaibli, et par la distillation on obtient un produit laiteux, fort acide d'une odeur de choux aigre et à la surface duquel se montrent quelques gouttes d'huile. On sature l'acide par l'ammoniaque caustique et on précipite par le nitrate d'argent : ce précipité réduit en partie par une petite quantité d'acide formique, est redissous dans l'eau bouillante, où il forme de petits cristaux durs et grenus. Ces cristaux présentent les propriétés et la composition du métacétonate d'argent.

Dans les eaux mères de la dissolution, on trouve le sel mixte de métacétonate et d'acétate argentique que M. Gottlieb a décrit.

Dans cette préparation, que M. Redtenbacher préfère à toute autre pour obtenir l'acide métacétonique il a reconnu que l'eau pouvait s'en saturer, et laisser ensuite l'acide surnager comme on l'observe déjà pour l'acide butyrique.

339. — Essai des huiles grasses par la pesanteur spécifique ; par M. Lefebure (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VII, p. 123). — **Détermination du poids spécifique des graisses ;** par M. Scharling (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 372).

Ces deux articles dans lesquels les auteurs ont eu surtout en vue les questions d'application, ne sauraient trouver place ici, malgré les détails nombreux et intéressants qu'ils renferment. Le travail de M. Scharling est accompagné de tableaux considérables sur la

densité à différentes températures, et sur les résultats qu'on peut obtenir avec les principales méthodes employées dans la recherche de la pesanteur spécifique des corps gras.

340. — Formation du caoutchouc dans l'oxydation des huiles siccatives; par M. Jonas (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 381).

L'huile de lin exposée à une haute température donne un résidu épais analogue à la térébenthine et qui constitue la glu.

En faisant subir à ce résidu une ébullition prolongée dans l'eau acidulée par de l'acide nitrique, en ayant soin de remplacer celle qui s'évapore et d'étendre toujours assez l'acide pour empêcher son action décomposante trop énergique, on obtient un corps qui se solidifie de plus en plus avec le temps et qui a, lorsqu'on le retire de l'eau, une consistance emplastique sans adhérer aux doigts. Il se fait pendant tout le temps de l'ébullition de l'acroléine; son odeur cesse d'être sensible à une basse température et lorsqu'on chauffe la masse seule après l'avoir retirée et l'avoir pétrie dans l'eau pour la débarrasser de l'acide nitrique qu'elle a pu retenir.

Ce résidu n'est pas tout à fait fusible par lui-même, mais l'essai tenté par M. Jonas, pour le fondre, lui a fait prendre une grande élasticité et une ressemblance frappante avec le caoutchouc de l'Hevea, etc.

Son mode de préparation lui communique une couleur plus ou moins brune, il est très-agglutinatif sur les tranches de sa coupure. Il est sous forme d'une masse molle, élastique; il se ramollit davantage par l'ébullition dans l'eau, se gonfle dans l'éther qui ne contient pas d'alcool et s'y dissout plus tard lorsqu'on en ajoute de plus grandes quantités, mais non sans laisser un résidu. L'alcool le précipite de cette dissolution, et le produit ainsi obtenu se montre plus transparent en couches minces après l'évaporation de l'éther qu'il a retenu.

La dissolution de ce corps dans le sulfure de carbone est émulsive, il est complétement soluble dans l'huile de térébenthine exempte de résine : après l'évaporation du véhicule de toutes ces dissolutions, il reparaît avec toutes ses propriétés primitives. Il se gonfle et se ramollit dans le pétrole sans s'y dissoudre.

Soumis à l'ébullition avec une dissolution de potasse caustique concentrée, il diminue de volume, durcit sans colorer la liqueur ou sans

s'y diviser, encore moins s'y dissoudre; toutefois, si on étend la dissolution, il s'y suspend en flocons; il se dissout avec une couleur brune dans une plus grande quantité d'eau sous forme de savon: cette dissolution étendue d'eau et décomposée par l'acide hydrochlorique, reproduit un corps résineux, semblable au caoutchouc, sans séparation d'un acide gras, et la liqueur reste lactescente. Il est très-soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique, et les acides l'en précipitent.

On peut rendre les étoffes imperméables, en les imprégnant de ses dissolutions éthérées, puisqu'il se dessèche en couches minces à l'air.

Les huiles de noix et d'œillette fournissent ce même corps comme l'huile de lin et dans les mêmes circonstances; l'auteur croit, en raison de ses propriétés, devoir lui donner le nom de *caoutchouc des huiles*. La quantité qu'on en obtient avec ces différentes huiles, est dans un rapport exact avec la propriété qu'elles possèdent d'être plus ou moins siccatives; ainsi, les huiles de noix et de lin en donnent au moins huit à dix fois autant que l'huile d'œillette.

341. — Dissolution du caoutchouc; par M. Boettger (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 7e *année*, p. 390).

M. Boettger a indiqué le procédé suivant pour se procurer une dissolution de caoutchouc, propre à divers usages. On introduit de petits fragments de caoutchouc dans un flacon, de manière à le remplir aux deux tiers; on le recouvre de pétrole rectifié; on laisse macérer le caoutchouc pendant huit à dix jours; on décante ensuite le pétrole; on remplit le flacon avec un mélange de volumes égaux d'éther et de sulfure de carbone, puis on bouche le flacon; on l'agite fortement plusieurs fois par jour, et enfin on le met au repos. Quand le mélange s'est séparé en deux couches, on décante la couche supérieure, qui est un peu visqueuse, dans un autre flacon qu'on bouche bien. C'est ce liquide qui est la dissolution de caoutchouc, propre à tous les usages qui demandent du caoutchouc dissous. Cette dissolution sèche rapidement et laisse le caoutchouc après l'évaporation avec toutes ses propriétés. Elle est d'une grande utilité dans les laboratoires, soit pour faire des tubes de caoutchouc, soit pour réparer des tubes gâtés ou des ballons de caoutchouc.

342. — Sur la cire du chamœrops ; par M. TESCHEMACHER (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 350).

La feuille du palmier *chamœrops* est plissée comme un éventail. En ouvrant ses plis lorsqu'elle est desséchée, on trouve une quantité de poudre ténue blanche, sous laquelle est un vernis brillant qui couvre toute la surface de la feuille. M. Teschemacher a obtenu de l'une de ces feuilles de palmier, en passant le doigt dans les plis, 90 grains de cire blanche en poudre fine, et en faisant bouillir la feuille, après l'avoir coupée en morceaux, dans de l'alcool, 300 grains de plus d'une cire colorée en gris.

En traitant cette substance par une petite quantité d'alcool bouillant, on peut, comme les autres cires, la partager en cérine et myricine.

La poudre fine obtenue d'abord, renferme environ 80 pour 100 de myricine et 20 pour 100 de cérine, mais la cire obtenue par l'ébullition de la feuille dans l'alcool, ne contient presque pas de myricine, ce qu'il est facile d'expliquer. La poudre étant la partie cassante et la plus résineuse, se brise aisément, tandis que l'alcool, qui agit sur les feuilles, dissout seulement la cérine en laissant la myricine; on pourrait, il est vrai, obtenir cette dernière en augmentant la quantité d'alcool et en poursuivant l'opération si cela est nécessaire. Dans la cire d'abeilles, la proportion de ces deux substances varie aussi, la cérine de 70 à 90 pour 100, la myricine de 10 à 30, et il est probable que la qualité plus ou moins cassante de toutes les cires dépend des proportions relatives de ces deux ingrédients.

La cire du *ceroxylon andicola*, palmier très-élevé, trouvé par M. de Humboldt à Quindin sur les Andes, a été analysée, et on a trouvé qu'elle ressemblait beaucoup à la cire d'abeilles.

	cire d'abeilles.	cire de palmier.
Carbone	80,14	80,28
Hydrogène	14,08	13,20
Oxygène	5,78	6,52

Pour obtenir cette cire, on gratte la portion extérieure du tronc, et on chauffe les parties détachées dans l'eau; la cire surnage et les autres parties tombent au fond; on recueille cette cire, on en fait des balles qu'on sèche au soleil; elle a une couleur jaune foncé, et

quand la portion résineuse (myricine?) est fondue, elle a l'aspect du succin ; après la séparation de la cire de la résine dans le produit du *ceroxylon*, il reste dans l'alcool une substance amère jaune, qu'on suppose être un alcaloïde végétal. Cette substance jaune se sépare aussi de la cire des feuilles du chamœrops, mais M. Teschemacher croit que ce n'est pas un ingrédient de la cire, mais une autre portion des sucs dissous dans l'alcool.

343. — Sur les cristaux d'hydrate d'essence de térébenthine. — Camphre de térébenthine; par M. Wiggers (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 247).

L'auteur indique les proportions suivantes comme les plus favorables à la production de ce produit :

Essence de térébenthine.....	8 parties
Acide nitrique de 1,25 à 1,3 de densité.....	2
Alcool de 80 centièmes.....	1

On agite vivement et souvent ce mélange, jusqu'à ce qu'on remarque la formation de camphre ; alors on abandonne le tout au repos, à la température de 20 à 25 degrés. La majeure partie des cristaux se forme dans les premiers quinze jours ; cependant la production se continue pendant plus de six mois avec lenteur. La formation la plus abondante dans l'espace de deux ans a été de 65 grammes de camphre pour 1 kilogramme d'essence.

L'action des rayons solaires favorise la production du camphre de térébenthine; cependant M. Wiggers a remarqué que, si l'insolation dure plus d'une demi-heure, non-seulement le camphre déjà formé se réduit et disparaît, mais encore le mélange devient incapable d'en produire de nouveau.

Les cristaux bruts d'hydrate d'essence de térébenthine sont souvent colorés en brun ; pour les purifier, on les met pendant plusieurs jours sur du papier à filtrer qui absorbe l'eau mère, puis on les dissout dans l'eau bouillante ; la solution, traitée par le charbon animal et filtrée bouillante, laisse déposer de petits cristaux prismatiques transparents et incolores qui, desséchés à l'air, se représentent par la formule :

$$C^{20}H^{16}, 6HO.$$

Chauffé, ce corps entre en fusion, dégage beaucoup d'eau et se

concrète en une masse laiteuse confusément cristalline qui constitue un nouvel hydrate ayant pour formule :

$$C^{20}H^{16}, 4HO.$$

L'hydrate d'essence de térébenthine sous les deux états précédents absorbe énergiquement le gaz hydrochlorique sec. L'absorption du gaz achevée, le liquide se divise en deux couches incolores : la couche inférieure est de l'eau saturée de gaz hydrochlorique, la couche supérieure est un liquide huileux incolore qui, lavé et desséché sur le chlorure de calcium, présente la composition du camphre artificiel de l'essence de térébenthine.

$$C^{20}H^{16},HCl.$$

M. Wiggers a essayé de produire une combinaison analogue avec l'acide hydriodique ; le corps huileux et incolore qu'il obtint ne contenait pas d'iode et avait pour composition :

$$C^{20}H^{16}, HO.$$

La combinaison hydriodique ne se forme donc pas, ou du moins ne présente pas assez de stabilité pour être isolée.

En résumé, l'essence de térébenthine peut former trois hydrates et un hydrochlorate correspondant :

hydrates.		hydrochlorate.
$C^{20}H^{16},HO$	—	$C^{20}H^{16},HCl.$
$C^{20}H^{16},4HO$		
$C^{20}H^{16},6HO$		

344. — De l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine ; par M. Amédée Cailliot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 920).

Les produits de l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine sont assez nombreux.

Il se dégage des vapeurs rutilantes, du gaz carbonique, de l'acide cyanhydrique en quantité assez notable, et une certaine proportion d'essence.

Cette dernière n'a subi aucune altération dans ses propriétés physiques ordinaires, et ne présente qu'une faible diminution dans son pouvoir rotatoire.

Il reste dans la cornue où s'est opérée la réaction, une eau mère acide et une matière résineuse.

L'eau mère acide avait déjà été examinée par MM. Bromeis et Rabourdin. Le premier y avait trouvé un acide particulier, qu'il a nommé acide térébique. Le second, en outre, de l'acide oxalique, et dans certaines circonstances, du quadroxalate d'ammoniaque.

M. Cailliot a trouvé dans cette eau mère de l'acide oxalique, de l'acide cyanhydrique qui, dans les conditions où il s'est placé, semblait remplacer l'oxalate ammonique ; de l'acide térébique et trois acides nouveaux.

L'un de ces acides a pour formule :

$$C^{16}H^{6}O^{8} = C^{16}H^{4}O^{6} + 2HO.$$

Il est donc isomère de l'acide phtalique découvert par M. Laurent, dans les produits de la réaction de l'acide nitrique sur la naphtaline. L'auteur propose de le nommer acide *téréphtalique*. Cet acide est très-distinct de l'acide phtalique.

C'est une poudre blanche, insipide, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, une partie se sublime sans perdre son eau d'hydratation ; une autre partie se décompose en acide carbonique et en benzole $C^{12}H^{6}$.

Chauffé avec de l'hydrate calcique, la transformation en benzole et en acide carbonique est complète.

Presque tous les téréphtalates sont cristallisables. Ils sont remarquablement combustibles. L'étincelle du briquet suffit pour les embraser lorsqu'ils sont bien desséchés, et alors ils brûlent lentement à la manière de l'amadou, en répandant l'odeur caractéristique du benzole.

Le second acide fourni par les eaux mères a pour composition :

$$C^{14}H^{7}O^{4} = C^{14}H^{6}O^{3} + HO.$$

Sa formule ne diffère donc de celle de l'acide benzoïque qu'en ce qu'elle renferme 1 équivalent d'hydrogène de plus. M. Cailliot le désigne sous le nom *d'acide térébenzique*.

Cet acide présente la plus grande ressemblance avec l'acide benzoïque. Comme lui, il se volatilise avant de fondre ; il est facilement entraîné par les vapeurs d'eau bouillante. Il est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau à 100 degrés. Il cristallise en aiguilles par le refroidissement. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Les térébenzates offrent, en général, les mêmes caractères de solubilité que les benzoates correspondants.

Malgré ces analogies, on ne saurait confondre ces deux corps. L'acide térébenzique, en se déposant de sa dissolution dans l'eau bouillante, cristallise en aiguilles déliées, et non pas en lamelles comme l'acide benzoïque. D'ailleurs, l'acide térébenzique fond à 169 degrés, et l'acide benzoïque à 120 degrés. L'éther térébenzique a une odeur d'anis très-remarquable; son point d'ébullition est à 130 degrés, par conséquent de 21 degrés plus élevé que celui de l'éther benzoïque.

Le troisième acide renfermé dans les eaux mères est très-distinct des précédents; l'auteur le désigne sous le nom *d'acide téréchrysique.*

Il a pour formule :

$$C^6H^4O^5 = C^6H^3O^4 + HO.$$

Il se présente en masse non cristalline, d'un jaune orangé; il est très-déliquescent, soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est d'abord fortement acide, puis acerbe et amère. C'est un acide puissant qui déplace l'acide acétique, et forme avec un très-grand nombre de bases, des sels solubles dans l'eau.

L'acide téréchrysique n'est pas volatil; il fournit par la distillation, d'abord de l'acide carbonique, un liquide acide peu coloré, puis des gaz inflammables, une matière huileuse, jaunâtre, et un résidu de charbon très-compacte.

Son éther est un liquide visqueux, d'un rouge orange foncé; il donne par la distillation des produits correspondants à ceux que fournit l'acide lui-même, c'est-à-dire une liqueur éthérée, presque incolore, une matière huileuse et un résidu abondant de charbon.

Passons maintenant à l'examen de la masse résineuse séparée des eaux mères acides.

Cette masse renferme des proportions notables d'acides téréphtalique et térébenzique, et trois substances dont les propriétés physiques et chimiques rappellent celles de certaines résines naturelles.

L'une, $A = C^{40}H^{24}O^{20}$, est insoluble dans l'alcool et dans les alcalis; elle se rapproche donc des sous-résines.

La seconde, $B = C^{40}H^{20}O^{10}$, est soluble dans l'alcool, et insoluble dans les alcalis; elle rappelle les résines neutres, telles que l'abiétine.

La troisième, $C = C^{40}H^{24}O^{16}$, est soluble dans l'alcool et les alcalis, comme la colophane ordinaire dont elle se rapproche évidemment.

Si ces trois substances offrent la plus grande analogie avec les résines naturelles, elles en diffèrent essentiellement par leur composition. Elles sont, en effet, moins hydrogénées et plus oxygénées.

Quelques essais ont porté M. Cailliot à croire que les résines naturelles fournissent, par l'acide nitrique, des produits analogues à ces trois corps. En traitant l'acide pimarique par l'acide nitrique, il a en effet obtenu une matière insoluble dans l'ammoniaque, soluble dans l'alcool qui paraît identique avec la résine B, et celle-ci ne diffère de l'acide pimarique qu'en ce qu'elle contient 6 équivalents d'oxygène de plus, et 6 équivalents d'hydrogène de moins.

En considérant l'ensemble des formules qui expriment la composition des corps dont on vient de parler, on arrive au résultat général suivant : ces corps peuvent être considérés comme formant deux séries : la première comprenant ceux d'entre eux qui contiennent moins de 20 équivalents de carbone, et qui sembleraient dériver plus particulièrement de l'essence ou du térébène, son isomère.

La seconde série comprend les trois substances résineuses dans lesquelles le carbone entre pour 40 équivalents, et qui paraîtraient dériver du colophène $C^{40}H^{32}$.

Résine B. $C^{40}H^{24}O^{10} = C^{40}H^{12} + 10HO$
Résine C. $C^{40}H^{24}O^{16} = C^{40}H^{8} + 16HO$
Résine A. $C^{40}H^{24}O^{20} = C^{40}H^{4} + 20HO$.

On voit, par le rapprochement de ces trois formules, que les quantités de carbone et d'hydrogène restant constantes, les proportions d'oxygène croissent dans le rapport 10 : 16 : 20 ; ou bien, en supposant la totalité de l'oxygène combiné à l'hydrogène de manière à former de l'eau, que les proportions d'hydrogène diminuent dans le rapport 12 : 8 : 4.

En résumé, tous ces composés dériveraient donc, les uns du térébène, les autres du colophène, par soustraction d'hydrogène et addition d'oxygène.

345. — Acide térébique ; par M. Amédée Cailliot (*L'Institut*, n° 673, p. 394).

Suivant MM. Bromeis et Rabourdin, cet acide serait monoba-

sique. L'analyse d'un grand nombre de sels autorise M. Cailliot à le ranger parmi les acides bibasiques les mieux caractérisés. M. Rabourdin a découvert que par la distillation l'acide térébique se transformait en acide pyrotérébique $C^{12}H^{10}O^4$ et en C^2O^4. L'auteur a constaté le même fait, mais il a observé de plus que la décomposition pouvait s'opérer sans distillation. A quelques degrés au-dessus du point de fusion de l'acide térébique le dégagement d'acide carbonique commence, et le résidu, devenant de plus en plus riche en acide pyrotérébique, devient bientôt fusible à 200 degrés au-dessous du point de fusion de l'acide primitivement employé.

Cette transformation en acide pyrotérébique s'effectue encore d'une manière complète sous l'influence de l'acide sulfurique.

L'acide térébique dissous dans l'acide sulfurique concentré commence à dégager de l'acide carbonique à la température de l'eau bouillante. A 120 degrés, le dégagement est assez rapide; à 130 degrés, il y a une vive effervescence. L'acide sulfurique étendu opère la même décomposition, pourvu que la température puisse s'élever à 130 degrés. Le résidu est incolore, et renferme l'acide pyrotérébique en dissolution dans l'acide sulfurique.

D'après ces faits, M. Cailliot espérait opérer la même transformation sous l'influence des alcalis. En faisant réagir brusquement à la température de 300 degrés environ l'hydrate potassique sur l'acide térébique, il a obtenu un dégagement d'hydrogène et un résidu sensiblement blanc contenant de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide butyrique; ce dont l'équation suivante rend facilement compte.

$$C^{14}H^{10}O^8 + 4HO = H^2, C^2O^4, C^4H^4O^4, C^8H^8O^4.$$

Les acides acétique et butyrique proviennent, selon toute apparence, de l'acide pyrotérébique. Au contraire, en faisant réagir à une température peu élevée la potasse sur l'acide térébique, les produits sont tout à fait différents et consistent en carbures d'hydrogène volatils et en matières colorantes très-riches en carbone.

La différence de ces résultats trouve une explication très-naturelle dans la nature bibasique de l'acide térébique. Dans cette dernière expérience, la matière se desséchant peu à peu, il se forme un térébate bibasique $C^{14}H^8O^6,2KO$ qui ne peut plus donner naissance à l'acide pyrotérébique et par suite aux acides acétique et butyrique.

346. — Sur les produits de l'oxydation de l'huile de fenouil par l'acide chromique ; par M. Hempel (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 104).

En faisant agir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur les essences d'anis, de badiane et de fenouil, M. Persoz avait obtenu deux acides particuliers : l'*acide ombellique* et l'*acide badianique*.

M. Hempel a fait l'analyse de ces deux produits qui se confondent avec l'acide draconique ou anisique $C^{16}H^{7}O^{5},HO$ et forment avec l'oxyde d'argent la combinaison $C^{16}H^{7}O^{5}, AgO$.

347. — Sur l'essence de monarda ; par M. Arppe (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 41).

Cette huile fournie par une plante de la famille des labiées (monarda punctata) venait d'Amérique ; elle se compose d'un *stéaroptène* et d'un *éléoptène*. M. Arppe n'a pu examiner l'huile brute primitive.

L'éléoptène est un liquide orange d'une odeur de thym; bouillant à 224 degrés, il absorbe facilement l'oxygène, devient brun et épais et se transforme en résine.

L'analyse a fourni les nombres :

Carbone.....	86,41
Hydrogène.....	9,85
Oxygène.....	3,74

Le stéaroptène se présente en gros cristaux quelquefois jaunis par l'huile adhérente ; on les obtient blancs et purs par la distillation ; ce sont alors de grandes feuilles cristallines souvent non transparentes et qui le deviennent par la fusion et une nouvelle cristallisation. La forme fondamentale des cristaux réguliers paraît être l'octaèdre rhombique droit dont les angles sont 82°,30′ et 97°, 30′.

Il arrive souvent que du stéaroptène fondu ou distillé et depuis longtemps à l'état liquide, passe instantanément à l'état cristallin par le contact d'un corps dur.

Lorsqu'on le chauffe, le stéaroptène présente des phénomènes intéressants que M. Arppe a observés avec soin.

Il fond à 48 degrés, et se solidifie à 38.

Chauffé à 70 degrés, il se solidifie à	34°	et le thermomètre s'élève à 38°
105	33°	37°
104	31° ½	35°,5
170	27°	35°,0

Son point d'ébullition est à 220 degrés. Il est facilement soluble dans l'éther et plus encore dans l'alcool ; son analyse a donné des nombres qui s'accordent avec la formule $C^{40}H^{7}O$. L'éléoptène peut alors se représenter par la formule $3(C^{10}H^{7}) + O$, d'ailleurs en harmonie avec les nombres trouvés.

Le stéaroptène absorbe 2 à 3 pour 100 de gaz hydrochlorique sec en se colorant en pourpre. Cette masse passe au bleu par l'action des alcalis caustiques ; mis au contact de l'air, le pourpre se rétablit peu à peu.

Faute de matière, M. Arppe n'a pu étendre ses recherches.

348. — Observations sur la résine du xanthorœa hastilis ou gomme résine jaune de la Nouvelle-Hollande; par M. Stenhouse (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 440, et *L'Institut*, n° 655, p. 251).

Cette résine remarquable, connue dans le commerce sous le nom de gomme jaune ou résine acaroïde de Botany-Bay, exsude du *xanthorœa hastilis*, arbre qui croît en abondance à la Nouvelle-Hollande, principalement dans les environs de Sidney. Telle qu'on la rencontre dans le commerce, cette résine forme parfois des masses d'une dimension considérable ; mais comme elle est très-cassante, quoique assez dure, elle arrive le plus communément à l'état de poudre grossière. Sa couleur est le jaune foncé avec un léger reflet rougeâtre ; elle ressemble à la gomme camboge, mais avec une nuance plus foncée et moins agréable. La couleur de sa poudre est le jaune verdâtre. Quand on la mâche, elle ne se dissout pas et n'adhère pas aux dents, mais laisse une légère saveur astringente et aromatique semblable au storax ou au benjoin. Son odeur est fort agréable et balsamique. Chauffée doucement elle fond, et à une température plus élevée, elle brûle avec une flamme forte et fumeuse en dégageant une odeur aromatique ressemblant à celle du baume de Tolu. Cette résine renferme une trace d'huile essentielle à laquelle elle doit probablement son odeur agréable. Cette huile passe dans le récipient quand on distille la résine avec un mélange de carbonate de soude et d'eau, mais sa quantité est si faible que M. Stenhouse n'a pu l'examiner attentivement. La résine est inso-

luble dans l'eau, mais se dissout aisément dans l'alcool et l'éther, le premier surtout. Sa solution alcoolique est jaune brunâtre ; une addition d'eau la précipite sous la forme d'une masse jaune foncé ; elle ne cristallise pas dans la dissolution alcoolique quand on l'abandonne à une évaporation spontanée, mais reste à l'état de vernis. Quand on la fait digérer dans des lessives alcalines fortes, elle s'y dissout aisément et forme une dissolution rouge brunâtre. Si on neutralise l'alcali avec de l'acide chlorhydrique, la résine se précipite considérablement altérée, sous la forme d'une masse cassante brun foncé. En concentrant la solution dont on a précipité la résine et laissant refroidir, il se rassemble peu à peu une grande quantité de cristaux rougeâtres impurs ressemblant à de l'acide benzoïque. Il faut des digestions longues et multipliées dans les lessives les plus concentrées pour enlever à la résine tout son acide cristallin qu'elle retient avec une extrême ténacité. Cette quantité d'acide n'est pas considérable ; il n'est pas aisé non plus de le purifier, attendu que ses cristaux sont disposés à retenir une trace de matière colorante rougeâtre dont il est très-difficile de les débarrasser. Le meilleur moyen à employer, c'est de dissoudre les cristaux impurs dans une petite quantité d'alcool, puis d'ajouter de l'eau ; la plus grande portion de la matière colorante est retenue en solution, tandis que les cristaux se précipitent assez blancs. Purifiés ainsi par des cristallisations répétées, ils deviennent incolores. Sous le rapport de l'aspect, de la saveur et de l'odeur, ils ressemblent beaucoup à l'acide benzoïque.

Séchés à 100 degrés, leur composition se rapproche de celle de l'acide cinnamique, mais elle en diffère cependant par une proportion moindre de carbone. Aussi M. Stenhouse pense-t-il que la résine de Botany-Bay contient de l'acide cinnamique mêlé à un peu d'acide benzoïque, quelques expériences confirment d'ailleurs cette supposition.

Action de l'acide nitrique sur la résine. — Quand la résine est traitée par de l'acide nitrique de force modérée et à froid, il en résulte une violente action avec dégagement de vapeurs nitreuses. La résine est complétement dissoute si la quantité d'acide nitrique est considérable. La couleur de la solution est rouge foncé ; mais en la faisant bouillir elle devient jaune clair. La liqueur doit être évaporée à siccité au bain-marie pour se débarrasser d'un grand excès d'acide nitrique. Le résidu forme une masse de cristaux d'un

beau jaune, consistant principalement en acide picrique, mais mélangé à un peu d'acide oxalique et à une petite quantité d'acide nitrobenzoïque. Ce dernier acide provient évidemment de l'acide cinnamique de la résine. L'acide picrique se sépare aisément des autres acides, en le convertissant en picrate de potasse qu'on purifie aisément par une ou deux cristallisations et décomposant ensuite le sel par l'acide chlorhydrique de manière à obtenir de l'acide picrique pur.

0,3823 grammes de cet acide séché à 100 degrés ont donné 0,442 CO^2 et 0,049 HO.

	Expérience.		Calcul.
Carbone.....	31,53	.....	31,37
Hydrogène.....	1,42	.....	1,30
Oxygène.....	67,05	.....	67,33
	100,00		100,00

M. Stenhouse a analysé l'acide picrique ainsi préparé et le picrate d'argent qui cristallise en aiguilles fines colorées en rouge.

La quantité d'acide picrique que fournit la résine de Botany-Bay, quand on la traite par l'acide nitrique, est tellement considérable et si facile à purifier, que ce sera probablement la meilleure source pour se le procurer. Lorsque la résine est soumise à la distillation destructive dans une cornue de fer ou de cuivre, elle fournit une grande quantité d'une huile acide pesante mêlée à une huile neutre en petite quantité et plus légère que l'eau. Si toutefois on a préalablement fait digérer la résine avec des lessives alcalines, de manière à enlever les acides cinnamique et benzoïque qu'il renferme, on obtient bien encore l'huile pesante indiquée ci-dessus, mais plus d'huile légère essentielle. L'huile acide se dissout facilement dans les lessives de potasse et de soude; elle ressemble par son odeur et ses propriétés à la créosote, et quand on la traite par l'acide nitrique, elle se convertit entièrement en acide picrique, et en y plongeant un copeau de sapin, qu'on humecte ensuite avec de l'acide chlorhydrique ou nitrique, sa belle couleur bleu foncé passe promptement au brun qui caractérise l'hydrate de phényle, corps avec lequel cette huile paraît complétement identique. L'huile légère, dont la quantité est extrêmement faible, est séparée de l'hydrate de phényle en la saturant avec un alcali et distillant le mélange dans une cornue de verre à une douce chaleur. Par sa sa-

veur et ses propriétés, elle ressemble à la benzine, et c'est probablement un mélange de benzine et de cinnamène. La quantité obtenue est si petite que l'auteur n'a pu la soumettre à un examen plus détaillé.

349. — Analyse de la résine du ceradia furcata ; par M. Robert Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 422).

La plante qui fournit cette résine ressemble au corail et se trouve sur la côte d'Afrique, vis-à-vis l'île d'Ichaboë.

La résine possède la couleur de l'ambre et une odeur semblablé à celle de l'oliban. Elle se dissout en partie dans l'alcool, et est précipitée par l'eau ; la solution alcoolique présente une légère réaction acide. L'ammoniaque caustique n'y produit pas de précipité. Le nitrate d'argent est également sans action. Sa densité est de 1,197.

Chauffée à 100 degrés, elle émet une odeur particulière. Sa composition s'accorde avec la formule :

$$C^{10}H^{7}O, \text{ ou } C^{40}H^{28}O^{4}.$$

Chauffée pendant plusieurs semaines dans un bain d'eau, cette résine a toujours exhalé la même odeur ; alors pulvérisée et portée à une température un peu plus élevée, elle donna quelques vapeurs et perdit entièrement son odeur. Dans cet état, sa composition se rapprochait assez de la formule :

$$C^{40}H^{30}O^{11}.$$

350. — Note sur l'huile essentielle de divers crucifères ; par M. Pless (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXVIII, p. 36).

Il résulte des recherches de M. Pless que les plantes examinées par lui ne contiennent pas d'huile essentielle toute formée, elle est le résultat de l'action de l'eau avant la distillation, ainsi que cela a lieu pour la moutarde noire.

En effet, si l'on chauffe ces plantes ou les graines à 100 degrés, elles ne perdent pas d'huile ; si on les épuise avec de l'alcool, ce dernier ne contient pas d'huile, et le résidu soumis à la distillation avec de l'eau n'abandonne aucun produit huileux.

En distillant avec de l'eau les graines et les feuilles du *thlaspi arvense*, M. Pless a obtenu une huile essentielle incolore, d'une

odeur pénétrante qui rappelle à la fois l'essence de moutarde et l'essence d'ail. Ces deux huiles essentielles se trouvent en effet mélangées dans le produit de la distillation du thlaspi arvense avec l'eau ; et l'on peut retirer de ce mélange 1 partie d'essence de moutarde pure, pour 9 parties d'essence d'ail. Les racines et les parties vertes de l'alliaria officinalis ont donné le même mélange huileux, mais dans des proportions inverses. Ces proportions sont cependant variables, et il arrive que l'alliaria qui croît en plein soleil ne fournit pas trace d'essence d'ail.

La plante et les graines d'*iberis amara*, de *capsella bursa pastoris*, *raphanus raphanistrum* et de *sisymbrius officinale* fournissent à la distillation avec l'eau de petites quantités d'essence de moutarde sans essence d'ail.

Par la distillation du *lepidium ruderale*, on obtient une huile essentielle sulfurée qui possède l'odeur et la saveur du cresson de fontaine. Ses vapeurs dessèchent la gorge et donnent des étourdissements; elle se décompose quand on la distille seule; elle est peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ses dissolutions sont sans action sur le papier de tournesol. La potasse et l'ammoniaque caustique ne l'attaquent pas ; elle se dissout dans l'acide sulfurique en le colorant en rouge et peut en être séparé par l'eau sans altération. La solution alcoolique de cette huile précipite le bichlorure de platine en jaune citron, le bichlorure de mercure en blanc, le nitrate de mercure en noir, et le nitrate d'argent tantôt en blanc, tantôt en noir.

Il faut dans la préparation de cette huile éviter l'usage des vases en cuivre qui exercent sur elle une action décomposante. Il est encore nécessaire de ne pas laisser macérer trop longtemps les plantes avant la distillation; déjà au bout de dix heures, elles ne fournissent plus d'huile.

Les grains du *lepidium sativus* et du *lepidium campestre* contiennent la même huile en très-grande quantité, mais on ne peut l'extraire que difficilement, parce qu'elles fournissent avec l'eau un mucilage épais qui entrave la distillation.

Les semences et les racines de *raphanus sativa* produisent une huile incolore ayant l'odeur du raifort, plus lourde que l'eau et un peu soluble dans ce liquide. Cette huile donne un précipité jaune avec le bichlorure de platine, un précipité blanc avec le bichlorure de mercure, et de l'acide sulfurique avec l'acide nitrique.

Avec les semences de *brassica napus, cochlearia draba* et *cheiranthus annuus*, on obtient des produits semblables.

351. — Note sur la préexistence d'une huile essentielle, cause de l'odeur spéciale de la fécule; par M. Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 487).

Ce fait, annoncé depuis plusieurs années par M. Payen et contesté par M. Liebig, vient d'être mis hors de doute.

M. Payen a condensé les liquides qui provenaient de l'action de l'eau acidulée sur la fécule; trois litres d'eau acidulée par cinq millièmes d'acide sulfurique ont été portés à l'ébullition dans un ballon de six litres; on y a projeté ensuite successivement, à l'aide d'un entonnoir à clapet, un demi-kilogramme de fécule délayée. Cette expérience a été répétée deux fois; et M. Payen a retiré de deux opérations par simple décantation 8 centigrammes d'huile essentielle, fluide, jaunâtre, possédant à un très-haut degré l'odeur de la fécule; cette essence était non miscible à l'eau et plus volatile que ce dernier liquide.

352. — Sur l'huile essentielle du cresson des capucins (*tropaeolum majus*); par M. Bernays (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXVIII, p. 387).

La plante tout entière mais surtout la semence donne à la distillation une huile essentielle plus pesante que l'eau, d'une saveur brûlante et qui de même que l'huile d'ail fait venir les larmes aux yeux. L'auteur ne donne, d'ailleurs, aucun détail sur sa composition, il y signale seulement la présence du soufre et indique comme un moyen de reconnaître le soufre dans les essences sulfurées végétales, de porter l'eau distillée qui accompagne l'essence sulfurée, dans un appareil contenant du zinc et de l'acide sulfurique; l'hydrogène qui se forme est fortement sulfuré et réagit sur l'acétate de plomb.

353. — Sur la formation des alcaloïdes artificiels; par M. E. Kopp (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVII, p. 273).

M. E. Kopp passe en revue les différentes substances organiques classées aujourd'hui parmi les alcaloïdes. Il discute avec beaucoup de clarté leur mode de formation ainsi que leurs rapports généraux

de composition. Mais cet article, d'une utilité classique incontestable, ne saurait s'analyser ni trouver place ici pour une insertion complète. Nous en avons extrait cependant quelques faits intéressants qui se rattachent aux éthers nitreux et nitrique, et qui ont été placés au chapitre des éthers. (Voir *ci-dessus*, p. 374.)

354. — Thialdine et sélenaldine, bases organiques artificielles; par MM. Woehler et Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 1).

Le nom de *thialdine* a pour objet de rappeler la double origine de la première de ces bases qui dérive de l'aldéhyde ammoniacale et de l'hydrogène sulfuré.

Préparation de la thialdine. — On dissout une partie d'aldéhyde ammoniacale dont on a éliminé l'éther et l'alcool, dans 12 à 16 parties d'eau; on ajoute par once d'eau 10 à 15 gouttes d'ammoniaque, et l'on fait passer dans ce mélange un faible courant d'hydrogène sulfuré. Au bout d'une demi-heure, la liqueur devient blanchâtre, et il se sépare peu à peu une masse cristalline ayant l'aspect du camphre et d'un volume assez considérable. Après quatre ou cinq heures, la liqueur redevient claire, et l'opération est terminée.

On lave les cristaux à l'eau pure jusqu'à complète élimination du sulfure d'ammonium, puis on les presse entre des feuilles de papier pour en exprimer toute l'eau. On les dissout alors dans l'éther, on ajoute à la solution un tiers d'alcool et on laisse évaporer à l'air, à la température ordinaire. Les cristaux se séparent en tablettes rhombiques régulières qui, lorsque l'évaporation n'a pas été trop rapide, offrent des faces d'un demi-pouce de largeur.

Quand l'évaporation est parvenue au point où il ne reste que juste assez de liqueur pour recouvrir les cristaux, on transvase l'eau mère qui, par une évaporation subséquente, fournit encore de la thialdine. On sèche les premiers cristaux comme ci-dessus dans du papier; quant au second produit de l'évaporation, il ne donne plus de cristaux incolores, mais un peu jaunâtres. Ce qui reste d'eau mère contient beaucoup de sulfure d'ammonium.

Il arrive parfois qu'au contact de l'hydrogène sulfuré dirigé dans la liqueur première, il ne se forme qu'une huile pesante, incolore, et d'odeur fétide. Cette huile est un mélange de deux sub-

stances; c'est en grande partie de la thialdine, dont le point de fusion se trouve, par suite de la présence d'un corps fluide, abaissé jusqu'au degré de température de l'atmosphère. (La thialdine cristallisée, laissée quelque temps en contact avec le sulfhydrate d'ammoniaque, produit aussi une huile pesante qui ne peut se mélanger avec l'eau, et que les auteurs n'ont pas encore analysée.)

Pour obtenir la thialdine pure, on éloigne, autant que faire se peut, la couche aqueuse qui surnage; on agite le résidu avec son demi-volume d'éther qui dissout le tout à l'instant. Alors la solution éthérée surnageant peut être facilement séparée de la liqueur aqueuse.

On verse cette solution éthérée dans un flacon à l'émeri, on ajoute un peu d'acide hydrochlorique concentré et l'on agite le tout. Généralement, le mélange se prend en bouillie cristalline de fines aiguilles; on les jette sur un filtre et les lave à l'éther pour les débarrasser de l'huile qui y reste attachée. On obtient de cette façon l'hydrochlorate de thialdine, dont on peut extraire la thialdine pure, en l'arrosant, après l'avoir bien séché avec de l'ammoniaque concentrée; on ajoute alors de l'éther qui, à l'aide d'une douce chaleur, dissout la thialdine. Cette base s'obtient en cristaux purs, par l'évaporation à l'air de la solution éthérée. Si à l'éther on ajoute un peu d'alcool, la cristallisation ne s'effectue pas aussi vite, mais les cristaux sont plus gros, mieux formés, et parfaitement transparents.

La thialdine pure est plus pesante que l'eau; à 18 degrés sa densité est 1,191. Elle se présente sous forme de grands cristaux diaphanes, incolores et brillants, disposés comme ceux du sulfate de chaux. Ils ont une forte puissance de réfraction, et exhalent une odeur aromatique particulière qui à la longue devient désagréable. Ils fondent à 43 degrés, se solidifient à 42 degrés, en masse cristalline, et à la température ordinaire, ils s'évaporent sans laisser de résidu.

Distillés avec l'eau, ils ne se décomposent pas, mais distillés seuls, ils se décomposent. Il se produit alors une huile fluide de très-mauvaise odeur, qui ne redevient solide qu'en partie après un assez long temps, laissant un résidu sulfuré, sirupeux et brun. Sous ce rapport, la thialdine se comporte comme l'aldéhyde ammoniacale, qui bien que volatile, ne peut être exposée à une température élevée sans se décomposer.

Si on laisse pendant l'espace d'une nuit un cristal de thialdine exposé à une atmosphère qui contient des vapeurs acides, celle par exemple, du laboratoire, il se produit à une certaine distance des surfaces, une enveloppe de fines aiguilles soyeuses, qui peu à peu recouvre tout le cristal.

Dans l'eau, la thialdine est très-peu soluble; elle se dissout facilement dans l'alcool et très-rapidement dans l'éther. Pulvérisée, elle est déliquescente à la température ordinaire dans les vapeurs d'éther.

La solution alcoolique offre les réactions suivantes :

L'acétate de plomb ne produit qu'au bout de quelque temps un précipité d'abord jaune, puis rouge, et enfin noir ; le nitrate d'argent un précipité d'abord blanc, puis jaune, et aussi noir en dernier lieu ; le bichlorure de mercure un précipité d'abord blanc, puis jaune ; le bichlorure de platine un précipité jaune sale.

La thialdine ne réagit pas sur les couleurs végétales, se dissout facilement dans tous les acides avec lesquels elle forme des sels cristallisables. Le nitrate et l'hydrochlorate sont surtout remarquables par la facilité avec laquelle ils se produisent, et par la beauté de leur cristallisation.

La thialdine et ses sels se décomposent quand on les chauffe avec une solution de nitrate d'argent. Il se produit du sulfure d'argent et il se dégage un gaz facilement inflammable, ayant l'odeur et les propriétés de l'aldéhyde.

Calcinée avec l'hydrate de chaux, la thialdine produit de la quinoléine, facile à reconnaître par son odeur caractéristique, ainsi que par la nature de son sel platinique double.

Avec le cyanure de mercure, elle se comporte d'une façon toute particulière. Elle produit un précipité blanc, que l'ébullition noircit, en séparant un sulfure de mercure amorphe. Quand cet essai s'effectue dans une cornue, la partie supérieure et le col se garnissent de fines aiguilles cristallines très-volatiles, insolubles dans l'eau et très-solubles dans l'éther et l'alcool. La quantité qu'on peut obtenir de ce nouveau corps est très-petite ; il paraît que le soufre y est en tout ou en partie remplacé par du cyanogène. Il n'a encore pu être analysé.

La thialdine fut analysée suivant la méthode habituelle; seulement, la combustion avec l'oxyde de cuivre offre assez de difficulté. La grande proportion de soufre que contient la substance provoque la

formation d'une quantité correspondante de sulfure de cuivre qui entrave la combustion du carbone.

On peut doser le soufre par l'ébullition de la thialdine avec le nitrate d'argent ; il se fait du sulfure d'argent, et l'azote reste dans la liqueur à l'état d'ammoniaque.

La thialdine a pour composition :

$$C^{12}H^{13}AzS^{4}.$$

Ce groupement entre tout entier en combinaison avec l'acide hydrochlorique HCl, et l'acide nitrique monohydraté : AzO^{5}, HO.

On peut concevoir très-simplement sa formation, en admettant que 3 molécules d'aldéhyde ammoniacale se groupent, perdent 2 équivalents d'oxyde d'ammonium, et changent tout leur oxygène restant contre une quantité équivalente de soufre.

$$\underset{\text{aldéhyde ammoniacale.}}{C^{4}H^{3}O,AzH^{3},\ HO} \times 3 = C^{12}H^{21}Az^{3}O^{6}.$$

$$\underset{\text{aldéhyde ammoniacale}}{C^{12}H^{21}Az^{3}O^{6}} - \underset{\text{oxyde d'ammonium.}}{2(AzH^{3},\ HO)} = C^{12}H^{13}AzO^{4}$$

$$C^{12}H^{13}AzO^{4} + 4HS = \underset{\text{thialdine.}}{C^{12}H^{13}AzS^{4}} + 4HO$$

Hydrochlorate de thialdine. — La thialdine se dissout en grande quantité dans l'acide hydrochlorique ; la solution saturée a une réaction acide et donne par l'évaporation à l'air ou la concentration au bain d'eau, en se refroidissant, de grands prismes réguliers, incolores et diaphanes. Cette solution hydrochlorique de la thialdine brute exhale une mauvaise odeur provenant de la présence d'un corps étranger ; quand on agite avec un peu d'éther, cette odeur disparaît, et la liqueur, si elle est trouble, devient limpide.

L'hydrochlorate de thialdine se dissout assez facilement dans l'eau froide, moins dans l'alcool ; la chaleur dans les deux cas facilite la solution, et la liqueur, en se refroidissant, abandonne des cristaux réguliers, insolubles dans l'éther.

Chauffé à l'état de siccité, cet hydrochlorate se décompose sans

se fondre ; il devient brun, donne un sublimé de sel ammoniac en même temps qu'il répand un gaz très-fétide et inflammable.

Le nitrate d'argent produit dans la solution un précipité jaune qui, chauffé modérément, noircit en dégageant de l'aldéhyde. Le précipité noir contient du sulfure et du chlorure d'argent. L'azote de la base reste en entier dans la liqueur sous forme d'ammoniaque.

La formule de l'hydrochlorate de thialdine est :

$$ClH + C^{12}H^{13}AzS^{4}.$$

Nitrate de thialdine. — On peut le préparer avec l'acide nitrique affaibli ; mais il est plus commode de dissoudre la thialdine brute dans l'éther et de l'agiter avec l'acide, modérément concentré ; la liqueur se prend en bouillie cristalline qu'on lave dans l'éther, et qu'on dissout ensuite dans l'eau ; on évapore et laisse refroidir.

Le nitrate de thialdine s'obtient alors en fines aiguilles blanches, plus solubles dans l'eau que l'hydrochlorate, solubles aussi dans l'alcool surtout à chaud, et qui cristallisent facilement. Ces cristaux sont insolubles dans l'éther et fondent par la chaleur en se décomposant.

La combustion avec le chromate de plomb ne laisse aucun doute sur la formule :

$$AzO^{5}, HO + C^{12}H^{13}AzS^{4}.$$

Sélénaldine. — La sélénaldine est, ainsi que l'indique le nom choisi par MM. Woehler et Liebig, la combinaison sélénique analogue à la thialdine. Sa préparation a parfaitement réussi, mais ce corps est si peu stable qu'il n'a encore pu être soumis à une analyse satisfaisante.

Cette substance est produite par l'action du gaz hydrosélénique sur une solution modérément concentrée d'aldéhyde ammoniacale. Le gaz fut préparé avec du séléniure de fer et de l'acide sulfurique affaibli, à l'abri de l'air qui fut expulsé de l'appareil par le gaz hydrogène. L'excès de gaz hydrosélénique fut condensé dans un appareil à potasse.

Au bout de quelque temps, il se produit un trouble dans la solution d'aldéhyde ammoniacale, et les cristaux de sélénaldine commencent à se déposer. Dès qu'il ne s'en forme plus, on expulse à l'aide de l'hydrogène le gaz hydrosélénique qui se trouve encore

dans l'appareil ; on élimine le séléniure d'ammonium qui s'est formé sur les cristaux (et qui, au contact de l'air, rougit instantanément et dépose du sélénium). Dans ce but, on fait arriver sur les cristaux de l'eau froide privée d'air. Lorsqu'ils sont lavés ainsi, on les presse dans du papier et les sèche sur l'acide sulfurique.

A l'état où elle se dépose, la sélénaldine offre de petits cristaux incolores, qui sans doute sont isomorphes avec la thialdine. Ils ont une odeur faible mais agréable, et sont solubles dans l'eau. Cette solution, de même que la dernière eau de lavage, se trouble instantanément à l'air, et dépose un corps orangé. Il en est de même des solutions éthérées et alcooliques, lesquelles s'effectuent facilement. La promptitude avec laquelle ce corps se décompose, empêche donc de le faire recristalliser ; séchée dans le vide sur l'acide sulfurique, la sélénaldine se volatilise en grande partie et se décompose également; le produit de cette décomposition est aussi un corps jaune, l'acide sulfurique absorbe de l'ammoniaque. Elle se décompose très-facilement par la chaleur, et dégage un gaz infect.

Néanmoins, elle peut former des sels; elle se dissout rapidement dans l'acide hydrochlorique et en est précipitée à l'état cristallin par l'ammoniaque. Mais cette solution hydrochlorique se décompose bientôt en séparant un corps jaune et dégageant un gaz très-fétide. La même décomposition a lieu par l'ébullition avec l'eau.

Ce produit de décomposition, dont la formation semble être toujours accompagnée d'un dégagement d'aldéhyde ammoniacale, est, lorsqu'il s'est ramassé, orangé, amorphe, insoluble dans l'alcool et l'éther ; chauffé dans l'eau, il fond en une masse orangée qui reste longtemps mollasse. Chauffé seul, il charbonne et dégage une huile on ne peut plus infecte, contenant beaucoup de sélénium.

L'essai pour produire la *telluraldine* n'a pas bien réussi ; il s'est trouvé que le tellure contenait du sélénium ; les auteurs ont l'intention de revenir sur ce sujet.

355. — Sur la picoline, nouvelle base provenant du goudron de charbon de terre; par M. Th. Anderson (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 86).

On sait que la distillation du charbon de terre donne lieu à la formation d'une vingtaine de substances diverses, dont la constitution et les propriétés n'ont pas été étudiées avec le même soin, et parmi lesquelles se trouvent des représentants de presque toutes les

classes de combinaisons chimiques. Six de ces corps, dont trois acides et trois basiques, ont été découverts il y a environ quatorze ans, par M. Runge, qui donna aux bases les noms de kyanol, leukol et pyrrol, d'après les différentes couleurs que leurs sels développent avec certains réactifs. Les deux premières de ces bases furent examinées et analysées depuis par M. Hofmann, qui trouva que le kyanol a la constitution et les propriétés de l'aniline de M. Fritzsche, et du benzidam de M. Zinin, tandis que le leukol est identique avec la quinoléine de M. Gerhardt. Il ne parvint pas à constater la présence du pyrrol dans l'huile qu'il étudia, de sorte qu'il laissa dans le doute l'existence de cette base.

M. Anderson ayant eu occasion d'examiner un mélange des bases de goudron de houille qui avait été obtenu par des manipulations analogues à celles de M. Runge, et qui, en raison d'une modification du procédé, ne contenait que les bases faciles à volatiliser, fut conduit à rechercher s'il renfermait ou non du pyrrol : il fut sur-le-champ convaincu de l'existence de cette dernière base par la couleur rouge caractéristique que prit un copeau de sapin imbibé d'acide chlorhydrique. En cherchant à isoler le pyrrol, il reconnut qu'il était en quantité extrêmement petite, mais découvrit une nouvelle base pour laquelle il propose le nom de picoline.

Préparation de la picoline. — En distillant les huiles du goudron de houille, on met à part la portion qui passe la première, et on la mêle avec de l'acide sulfurique, pour séparer tant la naphthaline qu'une multitude de substances qui n'existent qu'en très-petite quantité, mais qui communiquent à l'huile la propriété de prendre une couleur plus foncée quand on l'expose à l'air. Parmi ces substances se trouvent toutes les bases qu'elle contient. L'acide sulfurique fut neutralisé par l'ammoniaque. Pendant cette neutralisation, il ne se sépara pas d'huile en quantité appréciable; mais, à la distillation, les bases qui étaient dissoutes dans la liqueur passèrent avec les premières portions d'eau, et se réunirent en une couche dans le récipient. Cette huile avait une couleur brune très-foncée; elle était un peu épaisse, d'odeur âcre et désagréable, et plus pesante que l'eau. L'analyse démontra qu'elle se composait en outre de la picoline, d'un mélange de pyrrol, d'aniline, d'une base huileuse ayant les principales propriétés du leukol, et d'une huile épaisse et pesante, dépourvue de propriétés basiques.

Pour séparer la picoline, l'huile fut mise dans une cornue avec

l'eau qui la surnageait, et distillée avec ménagement. D'abord, il passa de l'eau avec un peu d'huile, puis vint une huile qui, en premier lieu, se dissolvait complétement dans l'eau distillée; par les progrès de la distillation, il parut une huile qui se réunit en couche à la surface du liquide. Lorsqu'il eut passé environ les trois quarts de l'huile, on arrêta l'opération; l'huile non basique, qui ne distille qu'à une haute température, demeura dans la cornue. Le liquide du récipient fut sursaturé d'acide sulfurique étendu; son odeur particulière changea totalement, mais ne fut pas détruite, et à la distillation, l'eau qui passa entraîna tout le pyrrol, tandis que les autres bases restaient combinées avec l'acide sulfurique.

De la potasse fut alors ajoutée au mélange qui restait dans la cornue, jusqu'à ce qu'il acquît une réaction alcaline, après quoi on le distilla; l'eau qui passe entraîne les bases; une partie de celles-ci y demeure dissoute, tandis qu'une autre gagne la surface, comme dans la distillation précédente. Quelques morceaux d'hydrate de potasse fondu furent mis dans le produit de la distillation, et le tout laissé en repos. Pendant la dissolution de la potasse, toute l'huile, qui est complétement insoluble dans la liqueur alcaline, gagna la surface où elle forma une couche d'un jaune pâle, contenant encore une quantité considérable d'eau. On enlève cette couche avec une pipette, et on l'agite avec de l'hydrate de potasse, jusqu'à ce que celui-ci cesse de s'humecter. L'huile sèche fut ensuite distillée dans une cornue : on obtint une huile claire qu'on essaya de temps en temps, en y faisant tomber une goutte de dissolution de chlorure de chaux. Dès que la réaction de l'aniline apparut, on changea le récipient. Ce qui avait passé d'abord était de la picoline presque pure. Le reste consistait en un mélange de picoline et d'aniline. La première portion fut de nouveau mêlée avec de l'hydrate de potasse et distillée : ce qui distilla à 133 degrés fut mis à part comme représentant la picoline pure.

L'analogie de la picoline avec l'aniline et les autres bases huileuses permettait d'admettre que comme celle-ci, elle ne contenait pas d'oxygène; de sorte que M. Anderson négligea d'abord la détermination de l'azote; plus tard, il procéda à cette détermination, et se convainquit ainsi de l'absence réelle de l'oxygène. Des résultats de ses analyses découle la formule $C^{12}H^{7}Az$, exactement la même que celle de l'aniline.

Pour voir si le poids atomique est également identique, il

ajouta du chlorure platinique à une dissolution de picoline dans un excès d'acide chlorhydrique, et au bout de vingt-quatre heures obtint de petites aiguilles de couleur orangée, dont l'analyse le conduisit à admettre pour poids atomique de la picoline 1164,5, ce qui donne le même équivalent que pour l'aniline. Mais les propriétés de ces deux bases sont différentes.

La picoline est incolore, transparente, et très-fluide. Elle a une odeur forte, pénétrante et un peu aromatique, qui, par la dilution, fait place à une odeur particulière de rance, opiniâtrément adhérente aux mains et aux vêtements. Sa saveur est âcre et brûlante; mais la dilution la rend fortement amère, comme celle des dissolutions de ses sels. Elle ne subit aucun changement à une température de 17,8 degrés. Extrêmement volatile, elle s'évapore avec rapidité à l'air. Elle bout à 133 degrés, et le thermomètre demeure stationnaire pendant toute la durée de l'ébullition; la picoline est donc bien plus volatile que l'aniline, qui, d'après M. Hofmann, ne bout qu'à 182 degrés. On peut la conserver longtemps, dans un flacon qui en contient peu et qu'on débouche souvent, sans qu'elle se colore, tandis que l'aniline brunit promptement, ne peut être aisément obtenue incolore, si ce n'est par la distillation dans un courant d'hydrogène. Sa pesanteur spécifique est de 0,955 à 10 degrés; celle de l'aniline, selon M. Hofmann, est de 1,020 à 16 degrés.

La picoline se mêle en toute proportion avec l'eau, et forme une dissolution incolore; elle se sépare sur-le-champ par l'addition de la potasse ou de ses sels, attendu qu'elle est insoluble dans les dissolutions de sels alcalins. Elle se dissout aisément dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, et les huiles tant grasses que volatiles. C'est une forte base alcaline : une baguette plongée dans l'acide chlorhydrique qu'on tient au-dessus d'elle s'entoure sur-le-champ d'un épais nuage blanc. Elle bleuit le papier de tournesol rouge, et ne coagule pas l'albumine comme le fait l'aniline.

Mise dans une dissolution de chlorure de chaux, elle ne produit pas la couleur violette caractéristique de l'aniline; la liqueur reste incolore, à moins qu'elle ne contienne du pyrrol, auquel cas elle prend une teinte, non pas de violet, mais de brun clair. La picoline ne jaunit pas non plus comme l'aniline, le bois de sapin ou la moelle de sureau. Traitée par l'acide chromique, même très-concentré et bouillant, la liqueur ne change pas de couleur, mais il se

dépose une petite quantité de poudre jaune, tandis que l'aniline donne un précipité abondant, qui est vert, bleu ou noir, suivant la concentration du liquide.

La picoline précipite d'une dissolution de chlorure de cuivre une partie de l'oxyde de cuivre, et il reste un liquide d'un bleu pâle qui, évaporé, donne un groupe de cristaux prismatiques, probablement un sel double. La dissolution ne noircit pas, comme elle fait par l'aniline. Avec un excès d'acide chlorhydrique, on obtient par l'évaporation un autre sel en gros cristaux appartenant au système rhombique. La picoline forme également des sels doubles avec les chlorures mercurique, platinique, cuprique, stannique et antimonique. Avec le perchlorure d'or, elle produit une combinaison très-caractéristique, en aiguilles fines d'un jaune citrin, qui se dissolvent en grande quantité dans l'eau bouillante, et s'en séparent par le refroidissement. Traitée de même, l'aniline donne un précipité rouge brun. Avec la teinture de noix de galle, la picoline donne un précipité caséiforme abondant et d'un jaune pâle, soluble dans l'eau bouillante, et qui se sépare par le refroidissement. Elle ne fait pas naître de précipité dans les dissolutions de nitrate argentique, de chlorure barytique, de chlorure strontianique et de sulfate magnésique.

La picoline fournit un grand nombre de combinaisons, qui la plupart du temps sont analogues à celles de l'aniline, mais s'en distinguent par une cristallisation moins facile et moins régulière. Cependant, elle donne avec la plupart des acides des sels cristallisables. Tous ces sels sont très-solubles dans l'eau, et quelques-uns déliquescents; ils se dissolvent aussi pour la plupart dans l'alcool, même à froid. D'ailleurs la picoline produit beaucoup de sels acides, point de vue sous lequel elle diffère de l'aniline. Ses sels ne se décomposent pas aussi facilement à l'air que les sels correspondants d'aniline; cependant ils deviennent parfois bruns, mais sans prendre la teinte rosée de ces derniers.

Sulfate de picoline, $C^{12}H^{7}Az + 2(SO^{3}, HO)$. — On l'obtient en saturant l'acide sulfurique avec un excès de picoline. La liqueur, parfaitement incolore, dégage beaucoup de picoline par l'évaporation au bain-marie, et se convertit en un épais liquide, oléagineux qui, par le refroidissement, se prend en une masse de cristaux transparents et incolores, en apparence de forme tabulaire. A l'air, ces cristaux se réduisent promptement en une huile incolore qui, au bout de quel-

que temps, prend une légère teinte brune. Ce sel est insoluble dans l'éther, mais très-soluble dans l'alcool; il ne donne pas de cristaux par le refroidissement de la solution alcoolique chaude.

Oxalate de picoline. — On le prépare en ajoutant un excès de base à l'acide oxalique, et évaporant la dissolution sur de la chaux. Il se dépose sous la forme de prismes courts, disposés en rayons; et si l'on continue l'évaporation, la liqueur se prend en masse. Les cristaux exhalent à l'air l'odeur de la picoline. Ils sont très-solubles dans l'eau et l'alcool. A 100 degrés, ils entrent en fusion et dégagent beaucoup de vapeurs de picoline; en se refroidissant, le liquide s'épaissit, et produit peu à peu de petits cristaux aciculaires, qui sont probablement un sel acide. L'oxalate n'a pas été obtenu assez pur pour pouvoir être analysé.

Nitrate de picoline. — Masse cristalline, blanche, qu'on obtient, en évaporant à siccité, à une chaleur modérée, un mélange de picoline et d'acide nitrique étendu. A une haute température, il se sublime des cristaux penniformes.

Hydrochlorate de picoline. —Obtenu en évaporant au bain-marie un mélange de picoline et d'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, la liqueur, qui est épaisse, donne des cristaux prismatiques. Le sel se sublime à une forte chaleur, et dépose sur les parois du vase des cristaux transparents, déliquescents à l'air.

Picoline et chlorure platinique, $C^{12}H^{7}Az, HCl, PtCl^{2}$. — On ajoute de la picoline à une dissolution de chlorure platinique contenant un excès d'acide chlorhydrique; le sel se dépose sur-le-champ si la liqueur est concentrée, et dans le cas contraire au bout de quelque temps seulement. Les cristaux étant fort sujets à contenir un excès de picoline, on fait bien de les redissoudre dans une dissolution étendue de chlorure platinique, en présence de l'acide chlorhydrique. Ce sont de minces aiguilles orangées, qui ont parfois un demi-pouce de long. Le sel est beaucoup plus soluble dans l'eau et l'alcool que celui d'aniline; il ne lui faut qu'environ 4 parties d'eau bouillante.

Picoline et chlorure mercurique, $C^{12}H^{7}Az, 2HgCl$. —Si l'on ajoute de la picoline à une dissolution concentrée de chlorure mercurique, on obtient presque sur-le-champ un précipité floconneux blanc. Mais si la liqueur est étendue, il ne se produit que plus tard des aiguilles rayonnantes, ayant l'éclat de la soie. Le sel est assez soluble dans l'eau froide, et plus dans l'eau bouillante. Il se dissout en

grande quantité dans l'alcool bouillant, d'où, par le refroidissement, il se sépare sous la forme de cristaux tantôt prismatiques, tantôt semblables à des barbes de plume. Il est très-soluble dans l'acide chlorhydrique étendu. Bouilli avec de l'eau il se décompose; de la picoline se dégage, et il se sépare une poudre blanche.

Produits de la décomposition de la picoline. — M. Anderson avait trop peu de picoline pour pouvoir étudier les produits de sa décomposition. Cependant les résultats qu'il a obtenus établissent une différence marquée entre ces produits et ceux de l'aniline. Traitée par l'acide nitrique à 1,5 de densité, la picoline se dissout sur-le-champ, sans faire prendre à la liqueur la belle couleur bleu indigo, que lui donne l'aniline. Si l'on emploie la chaux, il se dégage très-peu de vapeurs rouges, au contraire de ce qui a lieu avec l'aniline. Après un traitement prolongé par l'acide nitrique, la liqueur, fortement évaporée, donne de gros cristaux en tables rhombiques, qui, par la potasse, fournissent de la picoline non altérée. La dissolution potassique est rouge, mais ne contient pas d'acide picrique, ou du moins ne donne pas de picrate potassique par l'évaporation.

Si l'on ajoute du brome à la picoline, on obtient de suite un précipité abondant et rouge, qui, au bout de quelque temps, devient une huile transparente et rougeâtre. Ce corps n'a plus de propriétés basiques : il se dissout dans l'alcool et l'éther, mais n'est point soluble dans l'eau. On sait que, traitée ainsi, l'aniline donne de la bromaniline qui est solide, cristallise en aiguilles soyeuses et fond à 111 degrés.

L'action du chlore sur la picoline est notablement analogue à celle de ce corps sur l'aniline. La picoline anhydre l'absorbe rapidement, et l'on obtient des cristaux incolores d'hydrochlorate de picoline. Cependant la liqueur tarde peu à devenir d'un brun foncé et enfin à prendre l'aspect d'une résine. On mêla cette résine avec de l'eau, à travers laquelle on dirigea pendant quelque temps un courant de chlore : la liqueur, distillée dans une cornue, donna d'abord de l'eau avec une substance cristalline, puis il parut un autre corps, et beaucoup de charbon resta dans la cornue. Ces substances ont été obtenues en trop petite quantité pour qu'on pût les soumettre à un examen rigoureux; mais l'odeur des derniers produits semble différer de celle de l'acide chlorophénésique qui se produit par l'action du chlore sur l'aniline.

A la suite de ce travail intéressant, M. Anderson a cherché à reproduire artificiellement la picoline ; il a fait pour cela quelques essais avec l'acide salicylique, et ses résultats, sans être encore assez précis, lui laissent l'espoir d'arriver à cette curieuse formation.

356.—Notice sur l'arbre bébéeru et sur le sulfate de bébéerine; par M. Guibourt (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 89).—**De la bébéerine;** par M. Fleitmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 160).

Depuis quelques années, l'attention est attirée sur un nouvel alcaloïde, retiré de l'écorce du bébéeru, et dont les propriétés fébrifuges rappellent celles des alcaloïdes du quinquina. M. Buchner, qui fit un examen chimique de la bébéerine, crut lui reconnaître des propriétés acides : il paraît qu'il fut induit en erreur par la fixité de certaines combinaisons de la bébéerine avec les acides, et par la tendance qu'elle possède à retenir les alcalis qui la séparent de ses sels.

MM. Maclagan et Tilley, dans un travail assez récent (voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 594), ont mis hors de doute la nature basique de la bébéerine; mais ils ont été moins heureux, si l'on en croit un travail de M. Fleitmann que nous allons extraire, lorsqu'ils ont voulu en fixer la composition et les propriétés. Il faut ajouter toutefois que M. Rodie, qui eut occasion d'examiner le premier l'écorce de bébéeru, y signala deux alcaloïdes; les dissidences chimiques peuvent tenir en partie à cette circonstance.

Dans tous les cas, nous allons transcrire les indications très-précises que M. Guibourt fournit sur l'arbre bébéeru; nous analyserons ensuite le travail de M. Fleitmann.

Les tourneurs et les ébénistes anglais connaissaient depuis longtemps, sous le nom de *green heart* (cœur vert), un bois dur, pesant et d'un jaune verdâtre, qui est originaire de la Guyane, mais dont l'espèce était inconnue. C'est au docteur Rodie que l'on doit d'avoir le premier décrit l'arbre et d'en avoir extrait un alcaloïde fébrifuge dont l'usage commence à se répandre en Angleterre.

On trouve cet arbre dans sa plus belle végétation immédiatement après le terrain d'alluvion des côtes et des rivières, et sur les montagnes argileuses peu élevées au-dessus du niveau de la mer. Il dégénère en s'élevant dans l'intérieur du pays, jusqu'à ce qu'il disparaisse au-dessus de la région la plus élevée des quinquinas.

Il est généralement isolé, élevé de 24 à 27 mètres, sur un tronc droit et cylindrique, haut de 12 à 15 mètres, et de 2,5 à 3,5 mètres de circonférence. L'écorce est blanche et unie. Les feuilles sont opposées, oblongues-aiguës, entières, brillantes, longues d'environ 1,25 décimètre, avec les bords repliés. Les fleurs sont disposées en épines généralement axillaires; elles sont fort petites, d'un blanc de neige à l'intérieur, et d'une forte odeur de jasmin. Les fruits sont obcordés ou obovés, un peu comprimés, et de la grosseur d'une petite pomme, formés d'une coque peu épaisse et cassante, et d'une amande à deux lobes charnus et jaunâtres quand ils sont récents, mais devenant bruns et très-durs par la dessiccation.

Cette amande est très-amère et plus riche en alcaloïde que l'écorce. Sa teinture alcoolique, qui est d'un vert olive foncé, vue par réflexion, ne rougit pas la teinture de tournesol comme le fait celle de l'écorce.

L'écorce, telle que le commerce la fournit, est en morceaux plats, grisâtres, épais de 6 à 8 millimètres, médiocrement fibreux, durs, pesants et fragiles. Elle est très-amère et dépourvue de toute partie aromatique. En la soumettant au procédé par lequel on retire le sulfate de quinine, le docteur Rodie en a retiré deux alcaloïdes fébrifuges, dont l'un, nommé *bébéerine,* forme avec un léger excès d'acide sulfurique, un sulfate très-coloré, ayant l'apparence de l'extrait sec de quinquina, et dont la vertu médicinale paraît être à celle du sulfate de quinine comme 6 est à 11.

La bébéerine que M. Fleitmann a étudiée lui avait été remise par M. Merck qui la tenait lui-même de M. Buchner. Elle était à l'état d'hydrochlorate. C'est de ce sel que M. Fleitmann est parti dans toutes ses recherches. Il se procure d'abord du sulfate de bébéerine en décomposant l'hydrochlorate au moyen de l'acide sulfurique étendu. Le sulfate fut cristallisé une fois dans l'eau, desséché à 100 degrés, afin de chasser tout l'acide hydrochlorique, puis redissous dans l'eau. On y ajouta alors de l'eau de baryte tant qu'il se fit un précipité; la liqueur devint d'un rouge foncé. L'excès de baryte fut éliminé par un courant d'acide carbonique, et après toute précipitation directe de la baryte caustique, le bicarbonate barytique fut lui-même précipité en chauffant la liqueur. Il est assez difficile de se débarrasser complétement du bicarbonate de baryte, et la liqueur filtrée laisse toujours un très-faible résidu salin. On évapore la solution de bébéerine au bain-marie, et on la

reprend par l'alcool ordinaire. On précipite ensuite la solution alcoolique qui doit être assez concentrée au moyen de l'éther : une nouvelle dissolution dans l'eau permet d'obtenir la bébéerine à l'état cristallin.

Il est impossible de séparer la bébéerine de ses sels par les alcalis caustiques qui s'incorporent à l'alcaloïde; quant à l'ammoniaque, elle décompose incomplétement le sel de bébéerine.

La bébéerine pure cristallise en aiguilles fines et jaunes : elle perd 19 pour 100 de son poids par sa dessiccation à 100 degrés, et même par son exposition au-dessus de l'acide sulfurique. Elle devient alors rouge brun.

A 120 degrés, elle fond en une masse résineuse sans changer de poids ; au contact des acides hydrochlorique et sulfurique, la solution de bébéerine prend aussitôt une couleur plus claire, et si les liqueurs sont concentrées, il se dépose un sel cristallin.

La solution de bébéerine est de réaction neutre autant qu'on peut le reconnaître avec sa coloration intense.

La bébéerine est indifférente à l'égard des alcalis ; mais elle est décomposée par une solution chaude et concentrée de potasse caustique. Avec une solution de potasse étendue, elle se ramasse, par la chaleur, en grumeaux, et fond en élevant la température.

La bébéerine séchée à 100 degrés, a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule :

$$C^{42}H^{20}AzO^{11}.$$

Dans sa combinaison avec les acides, elle perd encore 2 équivalents d'eau : la quantité d'eau qu'elle cède par sa dessiccation à 100 degrés indique un premier hydrate renfermant :

$$C^{42}H^{20}AzO^{11}, 10HO.$$

De sorte qu'on a en définitive :

$C^{42}H^{18}AzO^{9}$, 2HO, 10HO	bébéerine cristallisée
$C^{42}H^{18}AzO^{9}$, 2HO,	séchée à 100 degrés
$C^{42}H^{18}AzO^{9}$, HO, $C^{42}H^{18}AzO^{9}$,	combinée.

La bébéerine se décompose par la chaleur, répand une odeur particulière, laisse distiller quelques gouttes huileuses, et fournit

un charbon difficile à incinérer, aussi doit-on prendre pour sa combustion toutes les précautions indiquées en pareil cas.

Les sels de bébéerine, iodure, bromure, cyanure, nitrate, chlorate, chromate, sont peu solubles et se forment très-bien par la double décomposition des sels alcalins de ces acides et de l'hydrochlorate de bébéerine. Les bichlorures de platine et de mercure se combinent aussi très-bien à la bébéerine.

Hydrochlorate de bébéerine. — Ce sel cristallise en aiguilles déliées, jaunes : lorsqu'il est bien sec, sa couleur vire au rouge.

Séché à 110 degrés, il contient :

$$HCl, C^{42}H^{18}AzO^{9}, HO.$$

Sulfate de bébéerine. — On l'obtient en décomposant l'hydrochlorate par l'acide sulfurique concentré : il se fait au bout de quelque temps un dépôt de cristaux jaunes et déliés qui, séchés à 100 degrés dans le vide, ont présenté la composition suivante :

$$SO^{3}, C^{42}H^{18}AzO^{9}, HO + SO^{3}, HO.$$

Chromate de bébéerine. — On décompose l'hydrochlorate par du bichromate de potasse; le chromate de bébéerine se sépare aussitôt sous forme d'une masse volumineuse, d'un jaune clair, qui fut jetée sur un filtre et lavée à l'eau qui ne la dissout pas sensiblement.

Séché à 100 degrés, il renferme :

$$2CrO^{3} + C^{42}H^{18}AzO^{9}.$$

La distillation de ce sel donne naissance au produit jaune déjà signalé dans la distillation sèche de la bébéerine; mais il se produit ici en plus grande quantité. On ne peut l'obtenir néanmoins sans sacrifier une grande quantité de matière.

Nitrate de bébéerine. — On mélange de l'hydrochlorate à du nitrate d'argent; on chauffe la liqueur afin de dissoudre le nitrate de bébéerine entraîné avec le chlorure; on filtre et l'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide nitrique faible. Au bout de quelques instants, le sel forme de beaux cristaux d'un jaune clair.

Ce sel a pour formule à 100 degrés :

$$AzO^{5}, HO, C^{42}H^{18}AzO^{9}.$$

Chlorate de bébéerine. — Il se prépare aussi par double échange en employant le chlorate de potasse : ce sel doit être purifié par dissolution dans l'alcool. Les cristaux ont une couleur jaune tirant au vert.

Séché à 100 degrés, le chlorate contient :

$$ClO^5, HO, C^{42}H^{18}AzO^9.$$

Hydrochlorate de bébéerine et bichlorure de platine. — On mélange les deux sels : leur combinaison presque insoluble se lave facilement.

C'est une combinaison jaune qui rappelle l'aspect du chromate de bébéerine.

A 100 degrés le sel renferme :

$$PtCl^2, C^{42}H^{18}AzO^9, HCl.$$

La bébéerine donne, avec l'hydrosulfate d'ammoniaque sulfuré, un précipité d'un brun rouge qui contient du soufre que les combinaisons plombiques n'en séparent point à l'état de sulfure. Mais M. Fleitmann se contente de signaler ce produit qu'il n'a point analysé.

357. — Sur l'isoméromorphisme (cinchonine chlorée et bromée); par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 811).

En traitant la cinchonine par le chlore ou par le brome on y remplace 2 équivalents d'hydrogène par 2 équivalents de chlore ou de brome. La cinchonine bichlorée se combine ensuite très-bien à 2 équivalents d'acide hydrobromique, et la cinchonine bibromée à 2 équivalents d'acide hydrochlorique : il en résulte ainsi deux corps isomères et isomorphes qui ne sont pourtant pas identiques puisque la potasse sépare de l'une la cinchonine bichlorée, de l'autre la cinchonine bibromée. C'est cette relation que M. Laurent nomme *isoméromorphisme.*

358. — Sur la sanguinarine et sur une base qui l'accompagne; par M. Riegel (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 7e *année*, p. 313).

La racine de sanguinaire renferme une base végétale qui se distingue de la sanguinarine par la propriété de produire des sels incolores.

On obtient cette base en épuisant la racine par un mélange d'acide acétique et d'eau. La dissolution contient les deux bases; l'on en précipite la sanguinarine par l'ammoniaque caustique, l'on neutralise la liqueur filtrée, ainsi que l'eau de lavage, par de l'acide acétique, on la concentre ensuite par l'évaporation, et on la précipite par l'acide tannique. Après avoir lavé et exprimé le précipité, on le fait digérer avec de l'hydrate calcique dans de l'alcool de 0,84. La partie que l'alcool ne dissout pas doit être soumise au même traitement tant que l'alcool dissout quelque chose. On précipite la chaux dissoute dans l'alcool par l'acide carbonique, l'on sépare l'alcool par la distillation, et l'on dessèche le résidu au bain-marie. Cela fait, on épuise le résidu avec de l'eau bouillante, on évapore la dissolution à siccité, et l'on dissout la base dans l'éther, qui laisse une petite quantité de matière colorante insoluble. L'éther produit, par l'évaporation, une masse cristalline d'un blanc sale, qu'on dissout dans l'alcool pour la débarrasser de la matière colorante par le charbon animal; puis on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée, qui dépose la base en petites tables incolores. Cette base est très-peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'état isolé, elle n'a pas de saveur; elle produit, avec les acides, des sels solubles dans l'eau et cristallisables; ils ont une saveur amère, et les alcalis en précipitent la base à l'état incolore.

359. — Sur la porphyroxine; par M. Riegel (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie, 7e année,* p. 313).

Cette base qui a été signalée par M. Merck vient d'être examinée de nouveau par M. Riegel.

L'on épuise l'opium de Smyrne avec de l'éther, on distille les dissolutions et on dessèche le résidu, qui se réduit en masse résineuse brune; l'eau extrait de ce résidu la méconine qu'on obtient en cristaux incolores en évaporant la dissolution à siccité et reprenant le résidu par l'éther et le charbon animal.

L'on épuise avec de l'alcool bouillant la partie insoluble dans l'eau, et l'on obtient par le refroidissement une masse cristalline confuse, qu'on redissout dans l'alcool bouillant, et l'on mélange ensuite la dissolution avec de la potasse caustique. Le précipité qui se forme est un mélange de porphyroxine et de narcotine que l'on

sépare l'une de l'autre en le saturant par de l'acide chlorhydrique, et en exposant la dissolution concentrée à un endroit chaud et sec. Le sel narcotique se dépose peu à peu à l'état cristallin, et le sel porphyroxique forme une eau mère épaisse. Quand il ne se dépose plus de sel narcotique, on mélange l'eau mère avec un peu d'eau, on la précipite par de l'ammoniaque en excès, et l'on dissout le précipité dans de l'alcool bouillant, qui dépose la porphyroxine pendant l'évaporation en aiguilles fines, incolores et brillantes.

360. — Action de l'acide nitrique sur la brucine, par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 633).

M. Liebig n'a pu découvrir dans les produits que forme l'acide nitrique en agissant sur la brucine, l'éther nitreux signalé par M. Gerhardt. M. Laurent assure qu'il a été plus heureux, et qu'en agissant sur 15 grammes de brucine, il a obtenu environ 1 gramme d'un produit très-fluide, plus léger que l'eau, possédant l'odeur de l'éther nitreux, et entièrement volatil au-dessous de 10 degrés.

Jusqu'ici les analogies sont favorables à une production d'éther nitreux; mais, comme dernière preuve, M. Laurent enregistre les nombres qu'il a retirés de l'analyse

Carbone = 29
Hydrogène = 6

Or, le calcul donne 32 de carbone et 6,6 d'hydrogène pour l'éther nitreux. Un pareil désaccord entre les nombres de l'expérience et ceux de la théorie serait loin de donner à tout autre chimiste une aussi grande confiance dans l'identité.

361. — Sur la quinoïdine (*Gazette d'Augsbourg*, 18 *juin* 1846).

La quinoïdine, base végétale contenue dans les eaux mères incristallisables du sulfate de quinine, paraît jouir des propriétés fébrifuges au même degré que la quinine. Elle a en outre la même composition que cette dernière, sature très-bien les acides énergiques, et fournit au contact des alcalis caustiques de l'hydrogène, de l'acide carbonique et de la quinoléine.

362. — Matière colorante rouge et jaune du safran ; par M. A. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 357).

Matière colorante jaune du safran.

40 livres de bon safran du Bengale furent traitées par l'eau jusqu'à ce que cette eau ne prît plus qu'une légère teinte jaune. Toutes ces liqueurs réunies furent aiguisées d'acide acétique et précipitées par un excès d'acétate de plomb. Il se produisit aussitôt des flocons blancs qui constituent une combinaison de l'oxyde de plomb avec une substance gommeuse ou albumineuse, tandis que la combinaison de l'acétate de plomb avec la matière colorante jaune resta en solution dans l'acide acétique. Cette liqueur fut filtrée puis neutralisée par l'ammoniaque, et la combinaison plombique se sépara sous forme de précipité volumineux, floconneux et de couleur rouge sale.

Si l'on décompose cette combinaison par l'hydrogène sulfuré, la plus grande partie de la matière colorante se trouve retenue par le sulfure de plomb. Aussi vaut-il mieux opérer la décomposition à l'aide de l'acide sulfurique affaibli, en ayant soin d'éviter l'accès de l'air, attendu que la matière colorante s'oxyde avec une grande facilité. Comme dans la décomposition du précipité plombique on ne peut éviter un petit excès d'acide sulfurique, on traite par l'acétate de baryte la liqueur jaune foncé séparée par le filtre du sulfate de plomb, et cette liqueur après une nouvelle filtration, est évaporée dans une grande cornue. La masse sirupeuse obtenue est traitée par l'alcool absolu ; il reste une masse coagulée jaune gris consistant en gomme et albumine. La solution alcoolique du principe colorant est évaporée de nouveau à l'abri de l'air ; en traitant par beaucoup d'eau le résidu sirupeux de l'évaporation, le principe colorant pur fournit une solution d'un beau jaune, tandis que ce même principe oxydé et altéré reste sous forme de dépôt brun insoluble.

La matière colorante jaune du safran a la plus grande ressemblance avec les matières extractives. Une solution aqueuse ne peut rester longtemps exposée ou chauffée au contact de l'air sans s'altérer. Il se dépose aussitôt une matière extractiforme brune, insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool.

La solution aqueuse du principe colorant jaune, est acide, d'un jaune brun et possède une grande puissance tinctoriale ; sa saveur est amère, saline, et son odeur toute particulière.

Ce principe colorant s'oxyde si facilement, qu'il n'a pu être analysé que combiné avec l'oxyde de plomb.

La solution aqueuse de la matière colorante jaune additionnée d'acide acétique, fut précipitée par l'acétate de plomb. Le précipité est d'un brun sale. La liqueur jaune séparée par le filtre et traitée par l'ammoniaque, abandonna la combinaison plombique sous forme de flocons volumineux d'un jaune foncé. Ce précipité fut séché à 100 degrés.

Calciné avec le mélange alcalin de chaux sodique, il a fourni une si faible proportion d'ammoniaque, que M. Schlieper ne fait pas figurer l'azote au nombre des éléments constituants. Les résultats obtenus peuvent se formuler par :

$$C^{16}H^{10}O^{10} + 3PbO.$$

L'analyse du précipité brun, floconneux, obtenu en traitant par l'acétate de plomb une solution alcoolique de la matière colorante oxydée, a donné des nombres qui correspondent à la formule

$$C^{24}H^{12}O^{13}, PbO.$$

Sans s'inquiéter de la proportion d'oxyde de plomb combiné, on trouve que le principe colorant jaune non oxydé peut se représenter par

$$C^{24}H^{15}O^{15} = 1\tfrac{1}{2}(C^{16}H^{10}O^{10})$$

et le principe oxydé par

$$C^{24}H^{12}O^{13}.$$

On voit que toute l'altération consiste en une élimination d'eau et en une oxydation de l'hydrogène sans combustion de carbone. M. Schlieper s'est assuré que pendant l'oxydation au contact de l'air il ne s'est pas formé d'acide carbonique.

Carthamine, ou matière colorante rouge du safran.

Le safran dépouillé préalablement de sa matière colorante jaune, est traité par de l'eau contenant 15 pour 100 de carbonate de soude cristallisé. Il se forme ainsi une bouillie épaisse qu'on laisse reposer quelques heures. Tout le principe colorant se dissout dans le liquide alcalin, tandis que le safran devient d'un jaune sale. On retire le safran après l'avoir exprimé, puis la liqueur est presque neutralisée avec de l'acide acétique, et on y plonge du coton sur lequel la car-

thamine se précipite. Il faut avoir soin, à l'aide de légères additions successives d'acide acétique, de neutraliser la liqueur.

Au bout de vingt-quatre heures on retire le coton ; la liqueur a pris une teinte orange et ne contient plus de carthamine. On détrempe le coton dans une eau contenant 5 pour 100 de carbonate de soude cristallisé et l'on obtient ainsi le principe colorant pur en solution. Comme la carthamine subit une décomposition successive au contact des alcalis, il est bon d'abréger autant que possible toutes les opérations où cette cause d'altération se présente.

La solution de carthamine est saturée par l'acide citrique, et il se forme presque instantanément un léger précipité floconneux de belle teinte cramoisie ; ce précipité est lavé plusieurs fois par décantation, puis filtré ; cette opération marche bien tant que la liqueur contient des sels, sinon la matière colorante finement pulvérisée passe à travers le filtre.

Humide, le précipité est volumineux, mucilagineux, et très-finement divisé ; il se contracte fortement par la dessiccation et ne peut être séparé du papier. Séché en couches minces, il prend un superbe éclat métallique vert qui ne le cède en rien à la muréxide ni à l'hydroquinon.

Cette matière colorante ne pouvant être séparée que difficilement du papier, on fait digérer dans l'alcool fort le filtre déchiré en petits morceaux. La solution s'effectue ainsi d'une manière complète, mais il faut employer une grande quantité d'alcool. Cette solution alcoolique limpide et rouge foncé est distillée au bain-marie et la liqueur d'un rouge presque noir qui reste après l'évaporation, est portée dans le vide sur l'acide sulfurique.

Il se forme bientôt à la surface une croûte épaisse de carthamine d'un beau vert chatoyant ; puis cette croûte se dépose et il s'en forme une nouvelle. La liqueur est orange et possède une grande puissance tinctoriale ; elle produit un corps nouveau qui est un produit d'oxydation de la carthamine.

En traitant par 3 ou 4 fois son volume d'eau la matière colorante orange, le produit brun se dissout tandis que la carthamine reste presque insoluble dans l'eau ; elle est séparée par filtration, lavée jusqu'à ce que l'eau prenne une teinte rouge pur.

Après dessiccation, la carthamine pure forme une poudre grenue, compacte, d'un noir vert ; par le broyage elle acquiert un éclat métallique, et finement divisée, elle devient d'un rouge pur.

Avant son analyse, la carthamine purifiée fut séchée à 100 degrés. De même que la matière colorante jaune, elle contient un peu d'azote ; mais la proportion en est assez faible, pour que M. Schlieper ait cru pouvoir négliger cet élément.

Les résultats de trois analyses bien concordantes ont conduit à la formule

$$C^{14}H^{8}O^{7}.$$

M. Schlieper a fait tous ses efforts pour obtenir une combinaison bien définie de la carthamine avec l'oxyde de plomb. Il a obtenu des combinaisons différentes, selon que la solution de l'acétate de plomb était un peu acide, basique ou neutre.

Quatre sels de plomb de diverses préparations ont donné 25—42—59 et 68 pour 100 d'oxyde de plomb. Cependant, l'une de ces combinaisons analysées complétement a fourni des résultats qui s'accordent avec les précédents. Mais dans aucun cas, M. Schlieper n'a pu confirmer la formule $C^{26}H^{9}O^{7}$ indiquée par M. Preisser pour la carthamine.

La carthamine se présente sous forme de poudre d'un rouge brun foncé avec un chatoyement verdâtre ; en couches minces, ou en solution alcoolique, elle offre la plus belle couleur pourpre. Elle est très-peu soluble dans l'eau à laquelle elle ne communique qu'une faible teinte rouge ; elle se dissout beaucoup mieux dans l'alcool légèrement chauffé.

Une goutte de cette solution chauffée sur un verre de montre, dépose une pellicule qui présente à la lumière un aspect métallique d'un beau vert chatoyant. Par l'ébullition, la solution alcoolique ou aqueuse devient jaune et conserve cette teinte en se refroidissant.

Dans l'éther la carthamine est complétement insoluble ; les alcalis caustiques ou carbonatés la dissolvent en toutes proportions sans que l'on doive pour cela attribuer à la carthamine les propriétés d'un acide ; ce corps doit être rangé parmi les corps parfaitement indifférents, car bien qu'elle se combine en différentes proportions avec le plomb, la carthamine est incapable de neutraliser l'alcalinité d'une simple goutte d'ammoniaque ou de soude.

Les solutions alcalines de la carthamine éprouvent rapidement une décomposition successive, soit ou non au contact de l'air ; néanmoins, à l'abri de l'air, cette décomposition est plus lente. Une petite

quantité de carthamine en solution dans une lessive de potasse faible, a absorbé la moitié de son volume d'oxygène.

M. Schlieper a vainement cherché à reproduire les cristaux aciformes soyeux, que M. Doebereiner dit avoir obtenus avec la soude et la carthamine.

Dans le carbonate de soude et la soude caustique, de même que dans l'ammoniaque, la carthamine donne une solution orange foncé qui peut être précipitée par les acides. Cette solution alcaline devient de plus en plus claire à mesure que le principe colorant se décompose.

La solution ammoniacale traitée par le chloride de mercure donne un précipité rouge qui disparaît au contact d'une addition d'acide ; le chlorure de calcium ou de barium n'y produit aucun précipité.

Avec l'eau de baryte, la carthamine donne une solution jaunâtre qui se décompose avec le temps, mais dont les acides dans les premiers moments séparent de nouveau la matière colorante.

Le chromate acide de potasse précipite également la carthamine de sa solution ammoniacale. Dans l'acide sulfurique concentré la carthamine donne une solution rouge, sans qu'une addition d'eau provoque de précipité.

L'acide nitrique précipite la solution alcaline, mais le précipité s'altère bientôt, les flocons deviennent bruns et solubles par l'application de la chaleur.

Avec le sulfure d'ammonium, la carthamine ne subit aucune altération ; mais les sels de cuivre opèrent dans la solution ammoniacale une décomposition particulière. Ainsi avec une solution ammoniacale de sulfate de cuivre on obtient un précipité brun foncé presque noir, tandis que la liqueur filtrée est verte. Ce précipité est insoluble dans l'acide hydrochlorique ; avec l'ammoniaque et une lessive de potasse il donne des flocons bruns et une solution jaune. D'après ces réactions il pourrait contenir de l'oxyde de cuivre combiné avec un principe colorant jaune produit par l'oxydation de la carthamine aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de cuivre. Cette combinaison n'ayant pu être purgée d'ammoniaque, l'analyse n'en a pas été faite.

M. Schlieper a soumis à un examen spécial le nouveau corps orange mentionné plus haut dans la préparation de la carthamine. La solution aqueuse qui le contenait fut d'abord concentrée par évaporation et abandonnée pendant quelques semaines. Il se déposa une petite quantité de carthamine qui fut séparée. La liqueur fut

alors évaporée au bain-marie jusqu'à siccité ; le produit traité par l'eau ne laissa qu'un faible résidu insoluble. La solution chauffée n'a fourni qu'une très-petite quantité de dépôt insoluble dans l'eau. Ce corps diffère donc essentiellement de la matière colorante jaune primitivement extraite du safran.

Desséché au bain-marie, il offre une masse gommeuse d'un brun foncé, absorbant l'humidité de l'air et tout à fait impropre à l'analyse.

M. Schlieper l'a combiné avec l'oxyde de plomb pour en déterminer la composition.

La solution jaune de ce corps acidulée d'abord avec un peu d'acide acétique, fut traitée par l'acétate de plomb. Il se forma un léger précipité de teinte foncée ; la liqueur filtrée et d'un jaune intense, fut précipitée par l'ammoniaque. Le produit était d'une belle teinte orange clair ; il fut séché à 100 degrés, et donna 60,12 pour 100 d'oxyde de plomb comme moyenne de deux essais. Cette proportion d'oxyde étant déduite, les éléments se représentent par :

$$C^{14}H^{7}O^{9}.$$

Pour bien étudier la décomposition que le principe colorant rouge subit au contact des alcalis, M. Schlieper abandonna à elle-même jusqu'à décomposition totale, une solution ammoniacale de carthamine. La liqueur devenue jaune et saturée d'acide acétique, abandonna des flocons d'une belle teinte brun de café, solubles dans les alcalis et de nouveau précipitables par les acides.

Une seule analyse a fourni des résultats qui se traduisent par $C^{28}H^{17}O^{16}$ soit $2(C^{14}H^{8}O^{7}) + HO + O$; ainsi ce corps contiendrait 2 équivalents de carthamine, 1 équivalent d'eau et 1 équivalent d'oxygène réunis, et serait un intermédiaire entre la carthamine et le corps contenu dans la liqueur dont il fut précipité.

Cette liqueur qui était jaune, traitée comme précédemment par l'acétate de plomb, puis par l'ammoniaque après filtration, a fourni une combinaison en gros flocons jaunes, qui, lavés, desséchés et analysés, ont donné en moyenne 69,88 pour 100 d'oxyde de plomb. Déduction faite de cet oxyde, les éléments se représentent par

$$C^{14}H^{7}O^{10}.$$

Cette combinaison est donc le produit d'oxydation le plus élevé de la carthamine.

363.—Sur une nouvelle substance retirée de la cochenille; par M. Warren de La Rue (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 145).

Voici le procédé décrit par l'auteur : après avoir séparé le principe colorant d'une infusion de cochenille, l'eau mère est évaporée avec soin au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse ; on voit alors apparaître dans la liqueur une petite quantité d'une matière cristalline granuleuse, blanche, qui, recueillie sur un filtre et lavée dans l'eau froide, est purifiée par le noir animal et de nouvelles cristallisations. En n'employant que la quantité d'eau bouillante justement nécessaire pour la dissolution, on obtient par le refroidissement de la liqueur des cristaux groupés parfaitement blancs et d'un éclat soyeux après leur dessiccation.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus dans l'eau bouillante ; il se dissout dans l'ammoniaque et peut cristalliser de nouveau après l'évaporation ; il se dissout aussi dans les acides.

300 parties de cochenille fournissent 1 partie de ce nouveau corps.

M. Warren de La Rue se borne pour le moment à ces indications sommaires en faisant toutefois observer que ce corps dont la composition paraît être $C^{18}AzH^{16}O^{6}$, se rapproche beaucoup par ses propriétés de la substance que M. Liebig a obtenue dernièrement en faisant agir la potasse sur la caséine.

364.—Sur la garance; par M. J. Schiel (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 74).

Pour extraire les différentes matières colorantes de la garance, M. Schiel indique le procédé suivant comme le meilleur. Il a opéré sur la garance de Baden qui est la même que celle d'Alsace.

La racine moulue est mise dans un vase de bois avec de l'eau, et laissée ainsi en repos un ou deux jours; alors on décante l'eau, on exprime la pâte, et on la fait bouillir à plusieurs reprises, dans un chaudron de cuivre, avec une dissolution concentrée d'alun. La décoction filtrée dépose par le refroidissement une substance rouge brun, qu'on sépare par la filtration du liquide surnageant. Si à la liqueur filtrée, qui est limpide et rouge, on ajoute de l'acide sulfurique, le pigment dissous se sépare ordinairement dans l'espace de vingt-quatre heures, et l'eau qui reste n'est plus que faiblement

colorée. On filtre, et on dissout dans une solution bouillante d'alun. Si, par le refroidissement, il se produit un nouveau dépôt, on filtre encore, et l'on verse de l'acide sulfurique dans la liqueur. Le précipité ainsi obtenu est lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis avec de l'eau froide, et dissous dans l'alcool; on retire la plus grande partie de l'alcool par la distillation, et on abandonne le reste à l'évaporation spontanée. Le pourpre de garance qui se dépose est dissous à plusieurs reprises dans l'éther, en distillant chaque fois les deux tiers de l'éther, et laissant le reste s'évaporer peu à peu.

Ainsi obtenu, le pourpre de garance représente une poudre d'un rouge vif, presque cerise, qui se dissout à peine dans l'eau froide, mais qui est très-soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les alcalis avec une couleur rouge foncé ; les acides le précipitent en flocons rouges. Quand on le chauffe, il fond et se volatilise, mais en paraissant subir un changement. Si l'on prend un tube de verre, qu'on le souffle en boule à l'une de ses extrémités, qu'on introduise une petite quantité de pourpre dans la boule, qu'on plonge celle-ci, avec un thermomètre, dans un creuset de platine à moitié plein d'huile, et qu'on chauffe à la lampe, on voit qu'à 225 degrés la partie du tube qui sort de l'huile se couvre d'un enduit violet; et quand on chauffe davantage elle s'emplit peu à peu de petits cristaux du principe colorant. Ceci est contraire à l'assertion de M. Runge qui disait que le pourpre de garance sublimé n'est point cristallin. En remplissant au quart de pourpre de garance un creuset de platine haut de 3 centimètres et couvert d'un petit entonnoir bouché avec du papier, et chauffant l'appareil avec ménagement à la lampe, sur un bain de sable, M. Schiel a obtenu de très-beaux cristaux, d'un rouge cerise, ayant jusqu'à 2 centimètres et demi de longueur. Toutefois avec la potasse ces cristaux donnent une dissolution non plus rouge, mais violette. La portion restant dans le creuset donne avec l'alcali la même couleur violette, quand on n'a pas chauffé trop fort.

Les résultats de deux combustions avec le chromate plombique et avec l'oxyde de cuivre, ont conduit à la formule

$$C^{28}H^{10}O^{15}.$$

La manière dont les pigments de garance se comportent avec l'acide sulfurique concentré est d'une grande importance pour la

fabrication de la *garancine*. Si l'on dissout ou du pourpre, ou du rouge de garance, ou un mélange des deux, dans de l'acide sulfurique concentré, à froid, la dissolution est d'un magnifique rouge cerise ; y ajoute-t-on un quart ou un tiers de son volume d'eau, la matière colorante se sépare de la liqueur chaude sans avoir subi aucun changement. Lorsqu'on chauffe jusqu'à 110 degrés la dissolution des pigments dans l'acide sulfurique concentré, ils ne changent point non plus, et se séparent, tels qu'ils étaient d'abord, quand on verse avec circonspection la liqueur encore chaude dans un vase contenant de l'eau. En étendant l'acide sulfurique d'un quart à un tiers de son volume d'eau, on n'a pas à craindre qu'il se dissolve une quantité notable des pigments ; mais un acide ainsi étendu noircit de suite une allumette qu'on y plonge. L'emploi d'un acide trop concentré a l'inconvénient de faire que les flocons de pigment qui se séparent lorsqu'on vient à le diluer soient aisément entraînés par l'eau de lavage. Les faits précédents prouvent encore qu'on n'a pas besoin d'être aussi scrupuleux, relativement à la température, que le prescrivent certaines routines adoptées dans les manufactures.

Pourpre de garance sublimé.

C'est un des plus beaux corps qu'on rencontre en chimie. La sublimation n'a pu être opérée sans un résidu charbonneux considérable. La manière dont il se comporte avec les alcalis prouve que cette opération fait subir un changement au pourpre de garance. L'analyse élémentaire le démontre aussi, en conduisant à la formule

$$C^7H^4O^4.$$

MM. Robiquet et Colin disent que les aiguilles d'alizarine sont accompagnées d'une substance grasse qui les empêche de se dissoudre dans l'eau avant qu'on les ait humectées d'alcool. C'est sans doute par erreur qu'une substance grasse a été admise ici. Si l'on humecte du pourpre ou du rouge de garance, sublimé ou non avec quelques gouttes d'alcool, et qu'ensuite on ajoute de l'eau, le pigment, qui est par lui-même insoluble dans celle-ci, s'y dissout à la faveur de l'alcool. La même chose arrive avec l'éther.

Les cristaux de pourpre sublimé sont peu solubles dans la dissolution bouillante d'alun ; cependant on accroît un peu leur solubilité en les pulvérisant.

Rouge de garance.

Le rouge de garance est contenu dans le précipité que la décoction chaude de la racine donne en se refroidissant. Si l'on fait bouillir ce précipité avec l'alcool auquel on a ajouté une dissolution concentrée d'alun, on obtient, après le refroidissement de la liqueur, deux couches de pigment. Celle supérieure, qui est d'un rouge clair et floconneuse, s'enlève avec une pipette; sur l'autre, qui est d'un brun foncé, on verse une nouvelle quantité de mélange d'alcool et de dissolution d'alun, on chauffe et on procède comme ci-dessus. En répétant l'opération plus de quinze fois, M. Schiel a toujours obtenu la couche supérieure d'un rouge clair, en quelque proportion qu'eût été fait le mélange d'alcool et d'eau d'alun : la quantité de la substance brune avait diminué des deux tiers environ pendant le cours de cette manipulation. Les flocons de la couche supérieure donnaient avec la potasse une dissolution d'un violet pur. Le dépôt brun était lavé d'abord avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, puis avec de l'eau, séché et traité par l'alcool, qui dissout le rouge de garance, en laissant une matière brune : on distille l'alcool, on dissout le pigment dans l'éther, on enlève une partie de celui-ci par la dissolution, on abandonne le reste à l'évaporation spontanée, et quand la plus grande partie du pigment s'est déposée, on décante le liquide qui surnage. On répète le traitement par l'éther, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une poudre d'un jaune pur et vif.

Le rouge de garance est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Avec la potasse, il donne une dissolution violette. L'ammoniaque en produit une rouge, ainsi que les carbonates alcalins fixes. Chauffé, il se comporte comme le pourpre. A 225°, il commence à se sublimer, et, dans un creuset de platine couvert, il donne des aiguilles d'un beau jaune orange. M. Schiel a essayé de le réduire, ainsi que le pourpre, d'après la méthode de M. Preisser, mais il n'a pu y réussir.

L'analyse élémentaire conduit à la formule :

$$C^{28}H^{9}O^{9}.$$

Rouge de garance sublimé.

Les cristaux, insolubles dans l'eau, se dissolvent avec facilité dans l'alcool et l'éther.

Ils se représentent par la formule :

$$C^{28}H^{10}O^{15}.$$

365.— Recherches chimiques sur la teinture ; par M. Chevreul (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 954).

M. Chevreul admet que les matières colorantes, avec lesquelles le teinturier parvient à colorer les étoffes d'origine organique, sont fixées à celles-ci dans trois états :

1° A l'état de combinaison chimique ;

2° A l'état de simple mélange ;

3° Une portion de la matière colorante est à l'état de combinaison, tandis que le reste s'y trouve à l'état de simple mélange.

M. Chevreul envisage l'ensemble des procédés de teinture qui donnent lieu à des combinaisons chimiques, relativement à deux circonstances générales de leur pratique dans les ateliers.

A. Relativement à la température qui peut être :

1° Celle de l'atmosphère ;

2° La chaleur nécessaire à porter le bain à l'ébullition ;

3° Une température intermédiaire.

D'après cela, on teint à froid, au bouillon, à tiède.

B. Relativement au nombre des matières mises en présence, le nombre est minimum lorsqu'il n'y a que l'eau, la matière colorée ou colorante, et l'étoffe ; le nombre est maximum lorsqu'il y a :

1° De l'eau qui peut tenir en solution une matière alcaline, une matière acide ou un corps neutre ;

2° Une ou plusieurs matières colorées ;

3° L'étoffe ;

4° Une matière appelée mordant dont la nature peut être plus ou moins complexe.

M. Chevreul donne des exemples nombreux des procédés de teinture envisagés à ce point de vue.

Il examine la théorie de Macquert sur le rapport des matières colorantes, avec la condition de leur fixage, soit sans mordant, soit avec mordant. Après avoir montré l'insuffisance de cette théorie, il définit l'art et la science de la teinture conformément à ses recherches, et insiste sur l'intimité de leurs rapports avec la chimie.

Il s'applique surtout à démontrer l'influence de la chaleur dans

le fixage des matières colorées sur les étoffes, soit qu'on opère dans un bain bouillant, soit qu'on opère au moyen de la chaleur. Il démontre l'identité des résultats quant au fixage proprement dit, dans les deux modes de procéder à la cuisson ; mais il y a cette différence que l'eau et le mordant doivent être en bien plus grande quantité lorsqu'on teint au bouillon que lorsqu'on fixe à la vapeur une matière colorée qui a été épaissie avant l'impression. M. Chevreul fait observer que, dans certains cas de fixage, la matière qui sert à épaissir la matière colorante et le mordant, agit pour conserver l'étoffe, en affaiblissant l'action corrosive de ce mordant. Il s'est convaincu que plusieurs teintures faites généralement en chaudières peuvent être opérées plus avantageusement à la vapeur.

Après ces considérations, M. Chevreul démontre que l'indigotine fixée à tiède sur la laine, et à froid sur le coton, reçoit de l'action de la vapeur et de celle d'un bouillon d'alun et de tartre, une stabilité des plus remarquables. Il considère la teinture en bleu d'indigo, sur laine principalement, telle qu'elle est en général opérée à tiède et sans mordant, comme un procédé imparfait.

366. — Procédé pour teindre la laine en bleu ; par M. Meitzendorff (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 243).

Cette note remplie de détails très-précis a un objet purement technologique qui ne permet pas l'analyse. Nous nous contenterons d'indiquer le bain qu'emploie M. Metzendorff :

Pour 10 livres de laine il prend :

400 ou 500 grammes de prussiate rouge sec ;

100 à 130 grammes de perchlorure d'étain ;

130 à 160 grammes d'acide tartrique cristallisé ;

Même quantité d'acide oxalique.

On dissout chaque produit dans 4 fois son poids d'eau et de plus on ajoute au bain de 1 et demie à 2 livres d'acide sulfurique étendu de 4 fois son poids d'eau.

367. — Sur le quinon et l'acide opianique ; par M. A. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1413).

M. Woehler à qui l'on doit un travail remarquable sur le quinon et les produits curieux auxquels il donne naissance, a construit toutes ses formules sur celle du quinon qu'il représente par :

$$C^{25}H^{8}O^{8}.$$

M. Laurent assure que la proportion de carbone est moindre, et que ce composé renferme :

$$C^{24}H^{8}O^{8}.$$

Tous les produits dérivés du quinon subiraient la même réduction dans leur formule.

L'acide opianique formé par l'oxydation de la narcotine et qui est également devenu entre les mains de M. Woehler, l'objet des découvertes les plus intéressantes, renfermerait, suivant M. Laurent, 1 équivalent d'hydrogène de plus, et contiendrait :

$$C^{20}H^{10}O^{9} \text{ au lieu de } C^{20}H^{9}O^{9}.$$

368. — Recherches sur la coumarine ; par M. Bleibtreu (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 177).

La coumarine qui compose la partie essentielle des fèves de Tonka, est aussi contenue dans une plante aromatique des bois, l'aspérule odorante, fort connue en Allemagne sous le nom de *Waldmeister*. On s'en sert pour préparer une boisson agréable, qu'on appelle vin de mai.

M. Vogel qui le premier s'en est occupé, y a reconnu beaucoup de ressemblance avec la substance extraite de la fève de Tonka et du mélilot. Les réactions l'avaient porté à croire que cette substance est de l'acide benzoïque, mais M. Kossmann a reconnu plus tard dans le produit extrait de l'aspérule, une substance qu'il considéra comme semblable à la partie essentielle de la fève de Tonka. M. Bleibtreu se propose ici d'établir définitivement cette identité et de contrôler les résultats obtenus par Delalande.

Préparation et analyse des cristaux provenant de l'aspérule odorante. — La plante recueillie un peu avant la floraison, fut séchée à l'air et laissée pendant quelque temps en digestion dans l'alcool. La solution qui était d'un brun verdâtre, fut distillée au bain d'eau, et le résidu brun foncé évaporé jusqu'à consistance de sirop. Le produit alcoolique de distillation avait un parfum aromatique, et les dernières portions plus aqueuses déposèrent de petits flocons cristallins blancs.

Le résidu sirupeux fut bouilli dans l'eau. Les portions insolubles furent séparées de la solution brune par filtration ; le liquide filtré fut agité avec de l'éther.

La solution éthérée laissa, après distillation, une substance jaune, ressemblant beaucoup au miel, et qui au bout de quelque temps déposa une assez forte quantité de cristaux jaunes aciformes.

Traités par l'eau chaude à 50 degrés, ces cristaux se réunissent en une masse liquide qui, au point d'ébullition se dissout peu à peu. Cette solution en se refroidissant montra d'abord un trouble laiteux très-fort, puis il se sépara des aiguilles cristallines blanchâtres et ayant presque 1 pouce de long. Ces aiguilles furent purifiées par trois cristallisations réitérées; elles étaient alors d'un blanc pur; néanmoins par la fusion elles séparent encore une légère portion de flocons noir brun; mais ayant été cristallisées une quatrième fois, elles ne s'altèrent plus et furent considérées comme propres à l'analyse.

Avant de passer à l'analyse, M. Bleibtreu essaya de transformer une portion de ces cristaux en acide salicylique et il y réussit. La solution eut lieu dans une forte lessive de potasse, qui fut évaporée jusqu'à destruction de la coloration jaune qui se montra d'abord, puis la masse fut chauffée un peu plus fort. Le résidu solide fut saturé d'acide hydrochlorique et agité avec l'éther. Après évaporation de l'éther, cette solution traitée par le chloride de fer offrit la belle teinte violette qui caractérise l'acide salicylique.

L'analyse fut faite à l'aide de l'oxyde de cuivre et du chromate de plomb.

Bien que les nombres fussent assez rapprochés de ceux obtenus par Delalande, l'auteur crut trouver surtout par rapport à l'hydrogène, des différences assez notables pour devoir examiner la coumarine de la fève de Tonka.

Préparation et analyse de la coumarine de la fève de Tonka. — Les fèves pilées furent laissées en digestion avec de l'alcool concentré. La masse sirupeuse qui reste après la distillation, se solidifie en grande partie par le refroidissement et forme un magma de cristaux que l'on peut purifier à l'aide du noir animal et de cristallisations réitérées. C'est ainsi qu'il est le plus facile de séparer une huile grasse contenue en grande quantité dans la fève. Cette huile est incolore, sans odeur caractéristique, soluble dans l'éther, insoluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle est susceptible de dissoudre une grande portion de coumarine. Cette dernière paraît être en solution dans cette huile, dans les fèves de Tonka fraîches; elle s'en sépare sous forme de cristaux parfaitement blancs.

Deux combustions faites avec le chromate de plomb, donnèrent des nombres qui ne laissèrent aucun doute sur l'identité de ces deux coumarines. Mais comme la proportion de carbone est sensiblement plus forte et celle de l'hydrogène plus faible, dans l'analyse de Delalande, M. Bleibtreu déduit de ses essais la formule :

$$C^{18}H^{6}O^{4},$$

correction conforme à celle que M. Dumas a déjà inscrite dans son traité de chimie.

Delalande admettait :

$$C^{18}H^{7}O^{4}.$$

Produits de décomposition.

Acide coumarique. — La coumarine se dissout facilement dans une lessive de potasse, mais elle en est précipitée intacte par les acides. Il faut pour la modifier, la chauffer avec une lessive très-concentrée de potasse, à laquelle on ajoute quelques morceaux d'hydrate de potasse solide. La solution saturée alors d'acide hydrochlorique, sépare une substance qui est évidemment l'acide coumarique décrit par Delalande; *cependant M. Bleibtreu n'a reconnu aucun dégagement d'hydrogène*, mais il a reconnu d'un autre côté que cet acide est accompagné de traces sensibles d'acide salicylique.

La coloration violette par les persels de fer, n'appartient pas en propre à l'acide coumarique, ainsi que le dit Delalande, attendu que par le lavage, elle diminue de plus en plus et cesse même entièrement de se produire.

L'acide coumarique ainsi purgé d'acide salicylique contient encore une légère quantité de coumarine non décomposée. Pour l'éliminer, on dissout la substance dans l'ammoniaque, puis on fait bouillir jusqu'à expulsion complète de l'alcali volatil. La solution donne alors par le nitrate d'argent un précipité blanc jaune qu'on filtre et lave successivement dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Après avoir été ainsi traité, le sel d'argent ne pouvait contenir aucune trace de coumarine; l'acide en fut séparé par l'acide hydrochlorique et dissous ensuite par l'éther; après évaporation de l'éther, le résidu repris par l'eau bouillante donna l'*acide coumarique pur*.

Cet acide ne produit pas *la moindre coloration avec les persels*

de fer. Il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther ; la solution aqueuse bouillante donne en se refroidissant des cristaux blancs et cassants. Sa réaction acide est bien prononcée, et la solution élimine l'acide carbonique des carbonates. Son point de fusion est près de 190°, au delà l'acide se décompose en partie, donne un sublimé de cristaux blancs et brillants, et laisse un résidu brun. Le coumarate d'ammoniaque n'est pas précipité par les sels de baryte ; mais l'acétate de plomb donne un précipité blanc, pulvérulent et insoluble.

La combustion avec le chromate de plomb donna pour l'acide coumarique des chiffres qui conduisent à la formule même de Delalande.

$$C^{18}H^{7}O^{5}, HO.$$

La coumarine fixe dans cette transformation 2 équivalents d'eau.

L'analyse du sel d'argent confirme encore ces résultats. On a vu que ce sel s'obtient en précipitant par le nitrate d'argent la solution ammoniacale de l'acide. Mais il paraît exister deux combinaisons : la solution qui contenait un excès d'ammoniaque donna un précipité orange et floconneux ; la solution neutre, au contraire, un précipité pulvérulent jaune clair presque blanc.

Le premier brunit rapidement à l'air et se décompose instantanément à 100 degrés, tandis que le second, dans les mêmes circonstances, ne s'altère pas. Ce dernier sel fut analysé et donna :

$$C^{18}H^{7}O^{5}, AgO.$$

Nitrocoumarine. — La coumarine se dissout à froid dans l'acide nitrique fumant presque sans dégager de vapeurs rouges, mais avec beaucoup de chaleur ; l'eau produit ensuite un précipité caséeux blanc, qui se dépose promptement. La liqueur est jaune foncé.

Le précipité ayant été suffisamment lavé à l'eau froide, puis dissous dans l'alcool bouillant, donna en se refroidissant des cristaux de l'éclat de la soie.

Quand on traite la coumarine par l'acide nitrique, il faut éviter de trop chauffer, sinon la substance se transforme en acide picrique. Du reste, on ne peut entièrement éviter cette formation d'acide picrique, et c'est à lui qu'est due la teinte jaune de l'eau mère.

La nitrocoumarine a pour formule :

$$C^{18}H^{5}, AzO^{4}, O^{4}.$$

La formule de Delalande contenait 1 équivalent d'hydrogène de plus.

Quant aux propriétés, M. Bleibtreu n'a que peu de chose à ajouter aux indications de Delalande. La nitrocoumarine est d'une solution assez difficile dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle cristallise en fines aiguilles dès que la liqueur est un peu au-dessous du point d'ébullition.

Son point de fusion est à 170 degrés. Au delà, la substance, sans néanmoins se décomposer, se sublime en cristaux blancs, nacrés.

Dans les alcalis, la nitrocoumarine donne une solution jaune foncé presque rouge. Une addition d'acide dissipe cette coloration et précipite une matière cristalline blanche.

L'auteur, voulant voir s'il n'obtiendrait pas ainsi un acide nitrocoumarique, fit bouillir la nitrocoumarine dans une solution alcoolique de potasse, décomposa la combinaison de potasse à l'aide de l'acide hydrochlorique, et après élimination du chlorure de potassium, fit dissoudre la substance séparée dans l'alcool bouillant. Les cristaux obtenus furent traités par l'ammoniaque, et la solution fut bouillie. Il se sépara des flocons cristallins blancs, mais c'était simplement de la nitrocoumarine.

La liqueur filtrée de ces cristaux était neutre et donna par le nitrate d'argent et l'acétate de plomb deux précipités oranges. Tous deux étaient solubles dans une assez forte quantité d'eau, moins solubles dans l'alcool et presque pas dans l'éther, de façon que ces deux derniers liquides purent servir au lavage.

Ces deux précipités sont des combinaisons directes de la nitrocoumarine avec les oxydes de plomb et d'argent.

Coumarine contenue dans l'anthoxanthum odoratum.—L'auteur présume que la coumarine pourrait bien exister encore dans d'autres plantes où l'on a cru trouver de l'acide benzoïque. Ainsi il rapporte que M. Guillemette a assuré que l'acide benzoïque du mélilot n'est autre chose que de la coumarine. Il a été conduit ainsi à analyser l'*anthoxanthum odoratum ;* il l'a soumis au même traitement que l'aspérule, et la substance cristalline qu'il en a retirée lui a fourni au contact de la potasse en fusion, de l'acide salicylique qui est un garant de la présence de la coumarine.

Comme on a souvent attribué l'acide hippurique qui se rencontre dans l'urine des herbivores, à une métamorphose de l'acide benzoïque de l'*anthoxanthum* des prairies, M. Bleibtreu pense qu'il serait intéressant de rechercher si la coumarine n'a point quelque participation à cette formation d'acide hippurique. Il a voulu s'assurer si la coumarine pure subit cette métamorphose; mais l'étourdissement que cette substance produit n'a pas permis d'essai direct.

369. — Note sur la lactucone; par M. A. Lenoir (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 83).

On sait que le *lactucarium* est le suc desséché du *lactuca virosa*. M. Aubergier en a extrait une matière cristalline amère, qu'on a supposé être le principe narcotique du lactucarium : on l'a appelée *lactucine*. Ayant eu l'occasion de se procurer du lactucarium très-pur, M. Lenoir a examiné la nature de cet alcali végétal. Il en résulte que la lactucine n'est pas une base, qu'elle ne contient pas d'azote, qu'elle est une matière très-indifférente qui se rapproche des résines, enfin qu'elle n'a aucune part dans l'action médicale du lactucarium. Il propose de l'appeler *lactucone*, pour réserver le nom de lactucine à l'alcali végétal que l'on trouve dans le lactucarium.

Il est très-facile de l'extraire du lactucarium en le traitant par de l'alcool bouillant. Après le refroidissement, elle se dépose en petits mamelons blancs. Pour la purifier, on la redissout plusieurs fois dans l'alcool bouillant, et on traite la dissolution avec du charbon animal.

La lactucone cristallise en petits prismes blancs; elle n'a ni odeur ni saveur. Quand elle est impure, elle a une saveur trés-amère; elle est parfaitement insoluble dans l'eau, mais elle est assez soluble dans l'alcool, l'éther et le pétrole. A peu près à 150 degrés, elle entre en fusion; après son refroidissement, elle reste amorphe et transparente.

A une température plus élevée, elle se décompose en donnant une quantité très-notable d'acide acétique. Cependant, une petite partie se volatilise sans entrer en décomposition. Elle est un peu plus volatile dans un courant de gaz acide carbonique; elle ne se combine ni avec les bases, ni avec les acides, et elle n'est décomposée ni par les premières, ni par les derniers à l'état dilué. Cinq analyses élémentaires ont donné, pour la composition de la lactucone, la formule : $C^{40}H^{32}O^{3}$, composition qui se rapproche extrêmement

de celle de plusieurs résines cristallisées, et surtout de celle de la bétuline, résine cristallisée, qui est contenue, comme on sait, dans l'écorce du betula alba, et dont la composition est exprimée par :

$$C^{40}H^{32}O^{3}.$$

Cette dernière ne diffère donc de la lactucone que par 1 équivalent d'hydrogène qu'elle contient de plus. Aussi, au premier aspect, M. Lenoir croyait-il que ces deux matières étaient identiques; mais un examen attentif a démontré que ce sont deux matières différentes, quoiqu'elles se rapprochent beaucoup, et par la composition, et par les propriétés.

Il n'y a pas de doute que dans le lactucarium soit contenu un alcali végétal auquel il doit sa propriété narcotique et sa saveur amère, mais il paraît se décomposer facilement; toutefois, l'auteur n'a pas encore réussi à l'isoler.

370. — Cascarilline; par M. Duval (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. VIII, p. 91).

Entre autres produits, M. Duval a extrait de l'écorce de cascarille une matière amère cristallisable, qu'il a appelée *cascarilline*. Pour la préparer, on épuise l'écorce par l'eau; on précipite la dissolution par l'acétate plombique; on filtre; on sépare le plomb dissous dans la liqueur par l'hydrogène sulfuré; on évapore la dissolution jusqu'à un tiers de son volume; on la traite enfin par du charbon animal, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée à un endroit chaud. Il se forme peu à peu à la surface une péllicule cristalline qu'on enlève après le refroidissement, quand elle a acquis plus de consistance, mais avant que le liquide soit devenu sirupeux. Cette matière se dépose quelquefois contre les parois du verre, et offre alors un aspect résineux. On sépare ensuite le liquide, et l'on traite le dépôt par de l'alcool à 78 pour 100. L'alcool dissout la matière colorante et la graisse; après l'avoir décanté, on dissout le résidu dans de l'alcool à 90 pour 100; on ajoute un peu de charbon animal; on filtre et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. Les cristaux qui se déposent doivent encore être lavés avec de l'alcool froid, et soumis ensuite à une nouvelle cristallisation par l'évaporation spontanée.

La cascarilline cristallise en aiguilles incolores ou en écailles

hexagones. Elle est inodore, et laisse un arrière goût amer. Par la fusion, elle devient transparente, et se prend en une masse résineuse par le refroidissement. Elle brûle sans laisser de résidu, et ne produit point d'ammoniaque par la distillation sèche avec l'hydrate de potasse. Elle est parfaitement neutre, très-peu soluble dans l'eau, et sa dissolution ne précipite aucun sel métallique, pas même l'acétate de plomb; la potasse ne la trouble pas. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle se dissout dans l'acide sulfurique et lui communique une couleur rouge; une petite quantité d'eau en précipite une partie, et fait passer la liqueur au vert; quand on en ajoute davantage, elle se précipite entièrement, et la liqueur redevient incolore, mais le précipité est vert. L'ammoniaque lui communique une couleur jaune sans la dissoudre. L'acide chlorhydrique dissout la cascariline et donne une dissolution violette; un peu d'eau la rend bleue, et quand on en ajoute davantage, elle devient verte. Elle se dissout aussi dans l'acide nitrique, et produit une dissolution jaune, dans laquelle l'ammoniaque fait naître un précipité insoluble dans un excès de ce réactif.

Il est à regretter que cette matière, qui paraît bien définie, n'ait pas été soumise à l'analyse.

371.—Sur la glycyrrhizine; par M. T. Lade (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 224).

Le suc de réglisse contient une matière organique douceâtre, sucrée, d'une nature chimique indéterminée, et qui réside sans doute encore ailleurs que dans la racine de réglisse. Mais elle est si mal définie jusqu'ici qu'il serait difficile de la caractériser dans son mélange avec d'autres substances : et cette étude chimique, il faut le dire, ne paraît pas sans difficulté.

M. Robiquet a fait un examen très-soigneux de tous les principes contenus dans la racine de réglisse, mais son travail est ancien. Les recherches plus récentes de M. Lade, sont loin de satisfaire et d'éclairer sur la nature chimique du principe doux de la réglisse.

Il épuisa par l'eau froide la racine de réglisse bien divisée; le liquide fut concentré par la chaleur et filtré, afin de le séparer des flocons verdâtres qui s'y étaient produits. L'addition d'un acide détermine un précipité floconneux qui se rassemble en une masse poisseuse, d'un brun noir, qui fut pétrie et lavée sous l'eau froide jusqu'à complète élimination de l'acide. La masse desséchée ensuite

au bain-marie devint brillante et cassante : on la pulvérisa et la fit dissoudre à plusieurs reprises dans l'alcool absolu : celui-ci fut chassé par distillation, et le résidu consistait en glycyrrhizine.

C'est une masse brune, brillante, transparente, amorphe, qui donne par la pulvérisation une poudre d'un brun jaunâtre. Elle est peu soluble dans l'eau froide, surtout si l'eau contient un acide libre. Elle est plus soluble dans l'eau bouillante, à laquelle elle communique une odeur particulière.

La solution aqueuse faite à chaud, se prend, par le refroidissement, en une masse gélatineuse. Si la glycyrrhizine est en grand excès, elle se prend en une masse poisseuse, résinoïde à froid. Sa saveur est douceâtre, avec un arrière-goût amère et nauséabond.

Elle est très-soluble dans l'alcool, et surtout dans l'alcool absolu : l'éther la laisse intacte. Il est impossible de la décolorer. Ses solutions rougissent le papier de tournesol. Il suffit d'une très-petite quantité d'alcali pour la rendre extrêmement soluble.

Elle précipite plusieurs solutions salines : lorsqu'elle a été additionnée d'un peu d'alcali, elle donne par les acides un précipité qui se redissout dans un excès d'acide.

L'acide nitrique donne naissance à un corps amer sans produire de l'acide picrique.

L'acide sulfurique affaibli ne parvient jamais à en séparer du sucre de raisin.

Elle existe dans la racine de réglisse combinée à la chaux et surtout à l'ammoniaque.

Sa composition élémentaire conduit aux proportions suivantes :

Carbone	=	61,3
Hydrogène	=	6,8
Oxygène	=	31,8.

Elle ne contient pas de soufre : on y retrouve des traces d'azote qu'on ne peut faire figurer dans sa composition. Son incinération laisse toujours un résidu salin minime.

L'analyse de deux combinaisons plombiques conduit à la représenter par :

$$C^{36}H^{22}O^{12}, 2HO.$$

La combinaison plombique lavée à l'alcool contenait :

$$C^{36}H^{22}O^{12}, 2PbO.$$

Lavée à l'eau, elle renfermait :

$$C^{36}H^{22}O^{12}, PbO, HO.$$

Elle forme, avec la chaux que l'on éteint et suspend dans l'eau, une combinaison difficilement soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, et que l'acide carbonique ne décompose pas. L'analyse n'a pas fourni des nombres qui permettent d'établir la formule de cette combinaison calcaire.

L'acide nitrique fournit un produit d'oxydation jaune qui est sensiblement représenté par :

$$C^{36}H^{23}O^{17}.$$

Ce produit prend naissance par l'action de l'acide nitrique à tous les degrés de concentration, et conserve généralement le mode d'action chimique qui se décèle dans la glycyrrhizine.

372. — Mémoire sur la saponine; par M. Malapert (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 339).

L'auteur passe en revue un grand nombre de plantes dans lesquelles il a recherché la saponine. Il assure que le silène penché contient au moins autant de saponine que la saponaire officinale; il en signale également la présence dans l'œillet cultivé, l'œillet sauvage, l'œillet des chartreux, l'œillet prolifère; dans le lychnide dioïque, la croix de Jérusalem, la fleur de coucou, le silène enflé et le cucubalus behen. On regrette de ne pas trouver dans ce mémoire des réactions qui caractérisent certainement la saponine et permettent d'ajouter toute confiance aux indications de M. Malapert.

373. — Recherches sur le suc d'aloès; par M. Edmond Robiquet (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 167 et 241).

Ce travail comprend 1° une partie organographique sur la structure des feuilles d'aloès; 2° Un examen de l'aloès brut fait principalement du point de vue de la matière médicale; 3° Plusieurs faits de réaction et de composition chimique qui semblent étudiés avec soin et sur lesquels nous insistons particulièrement.

L'aloès succotrin se ramollit déjà à la température de 70° et fond complétement à 75 degrés. Il se dissout facilement dans l'alcool et très-imparfaitement dans l'éther; l'eau froide en prend aussi la

trente-sixième partie de son poids, mais cette solution n'est jamais parfaitement transparente même après avoir été filtrée. On y reconnaît au microscope de petits corpuscules jaunes clairs qui nagent dans une liqueur transparente et à peine colorée; exposée à l'air, la solution prend une teinte de plus en plus foncée, qui, au bout de quelques mois est d'un pourpre magnifique. Cette coloration est due à l'absorption de l'oxygène; elle paraît se faire dans l'aloès même du commerce dont les couches superficielles sont toujours plus ou moins empourprées. Le fer produit dans la dissolution une coloration noire.

L'acide hydrochlorique de concentration moyenne n'agit pas à froid sur l'aloès, mais en agissant à chaud il se répand une odeur de caoutchouc brûlé en même temps qu'il se produit un mélange gazeux d'oxyde de carbone et d'hydrogène carboné. Si l'on fait bouillir tant que l'odeur se manifeste, et que l'on ajoute ensuite à la liqueur acide le double de son volume d'eau froide en ayant soin d'agiter pendant quelques instants il se précipite de l'acide ulmique; en filtrant la liqueur qui surnage, et en l'évaporant au bain-marie pour chasser l'excès d'acide hydrochlorique, on obtient par une nouvelle addition d'eau dans le résidu un précipité floconneux de couleur orangée qui a toutes les propriétés de l'aloès purifié (aloétine).

L'acide ulmique n'est pas un produit de la réaction de l'acide hydrochlorique, il faut que l'aloès ait été primitivement altéré par l'oxydation pour fournir l'acide ulmique. L'aloès purifié n'en fournit pas trace.

La distillation de l'aloès n'a fourni aucun phénomène intéressant.

M. Robiquet résume la composition d'un échantillon d'aloès succotrin de la manière suivante :

Aloès pur	85,00
Ulmate de potasse	2,00
Sulfate de chaux	2,00
Carbonate de potasse Carbonate de chaux Phosphate de chaux	traces
Acide gallique	0,25
Albumine	8,00.

Pour séparer l'aloès pur (aloétine) l'auteur épuise, par l'eau distillée, l'aloès pulvérisé; il évapore au bain-marie jusqu'à réduc-

tion de moitié dans le volume, puis il ajoute de l'acétate de plomb neutre; il se fait un premier précipité qui est séparé par le filtre; la liqueur retient l'aloétine ainsi qu'un excès d'acétate de plomb. On y verse de l'ammoniaque et l'oxyde de plomb précipité entraîne avec lui toute l'aloétine sous forme d'une sorte de laque d'un jaune orangé qui verdit à la lumière. Cette laque lavée à l'eau bouillie, décomposée par l'hydrogène sulfuré après avoir été suspendue dans l'eau, donne un liquide incolore qui, dans le vide, se dessèche en un vernis écailleux à peine coloré en jaune. Ce produit est l'aloétine de M. Robiquet.

L'*aloétine* se présente sous forme d'écailles presque incolores, si l'on a opéré le plus possible à l'abri du contact de l'air, très-solubles dans l'eau et l'alcool, peu solubles dans l'éther, et complétement insolubles dans les huiles fixes ou essentielles. Par la calcination en vase clos, elle ne donne pour résidu qu'un charbon brillant et volumineux, qui disparaît complétement par l'incinération. L'aloétine ne se colore nullement sous l'influence des sels de fer au maximum ou au minimum, et ne donne pas de précipité avec l'acétate de plomb; elle se comporte, du reste, avec les différents réactifs, comme l'aloès succotrin.

Si l'on a opéré la dessiccation de l'aloétine au contact de l'air, les écailles que l'on obtient, au lieu d'être presque incolores, possèdent une teinte rouge très-intense due à une légère absorption d'oxygène. Sauf la différence de coloration, elle n'a subi d'ailleurs aucune modification dans ses propriétés chimiques, et c'est à peine si l'analyse de l'aloétine altérée à l'air présente des résultats différents de ceux obtenus avec l'aloétine desséchée dans le vide. On pourra donc abréger de beaucoup cette purification, en se contentant de la dessécher au bain-marie ou par l'exposition au soleil toutes les fois qu'on n'aura pas besoin d'obtenir un produit d'une pureté rigoureuse.

L'aloétine possède au plus haut degré les propriétés purgatives et le goût amer du suc d'aloès ordinaire; pour l'emploi thérapeutique, 8 parties d'aloétine représentent 10 parties d'aloès succotrin et 50 parties d'aloès du Cap.

M. Robiquet a reconnu que l'infusion d'aloês pouvait se fixer directement sur la soie et sur la laine; il faut abandonner les solutions au contact de l'air jusqu'à ce qu'elles aient pris une belle teinte pourpre, ce qui demande un mois ou deux. On accélère beaucoup

cette coloration en ajoutant à la liqueur quelques gouttes de potasse caustique, puis on verse dans la liqueur bouillante une certaine quantité d'acide nitrique : la laine et surtout la soie plongées dans un pareil mélange, prennent des teintes aventurine ou orange pourpre très-riches qui résistent au lavage par l'eau de savon bouillante et aux avivages ; le fil ou le coton ne se teignent pas aussi bien que les deux tissus précédents.

L'auteur passe ensuite à l'étude des transformations que subit l'aloétine sous l'influence des agents d'oxydation. L'emploi de l'acide nitrique ou de l'acide chromique ne l'a conduit à la découverte d'aucun produit nouveau ; il a obtenu ainsi de l'acide chrysammique, découvert par M. Schunck ; mais comme l'action de l'ammoniaque sur l'acide chrysammique se signalait par des phénomènes de coloration fort remarquables, qui n'avaient pas été étudiés autrement, M. Robiquet a suivi de plus près l'action de l'ammoniaque sur l'acide chrysammique. Il ne donne ses résultats que sous forme de propositions très-brèves qu'il formule ainsi :

1° L'acide chrysammique, par son contact avec l'ammoniaque, forme sans doute d'abord du bichrysammate d'ammoniaque :

$$2(C^{15}H^{2}Az^{2}O^{13})AzH^{3}.$$

2° Le bichrysammate d'ammoniaque est converti à froid par l'eau en chrysammamate d'ammoniaque :

$$C^{30}H^{6}Az^{5}O^{25},\ AzH^{3}.$$

3° Le chrysammamate d'ammoniaque, à la température de l'ébullition de l'eau, perd son ammoniaque, et il reste de l'acide chrysammamique

$$C^{30}H^{6}Az^{5}O^{25}.$$

4° L'acide chrysammamique, sous l'influence des acides nitrique et sulfurique très-étendus et bouillants, perd 1 équivalent d'ammoniaque et 1 équivalent d'eau qui sont enlevés à sa propre molécule, et il reste du chrysammalide :

$$C^{30}H^{2}Az^{4}O^{24}.$$

5° L'acide chrysammique sous l'influence de l'acide bouillant et

concentré, donne également du chrysammalide en perdant 2 équivalents d'eau par chaque molécule double.

6° Quelle que soit son origine, le chrysammalide, par l'action plus ou moins prolongée de l'eau bouillante, régénère de l'acide chrysammamique.

7° L'acide chrysammamique, semblable en cela aux autres acides amidés, régénère à son tour de l'acide chrysammique et de l'ammoniaque, lorsqu'on le traite par les alcalis ou par les acides énergiques.

M. Robiquet considère que l'acide polychromatique de M. Boutin n'est que de l'acide chrysammique impur. Quant au cyanil indiqué par le même chimiste, il ne l'a pas obtenu ; il constate seulement dans les produits de la réaction de l'acide nitrique, une odeur très-sensible d'essence d'amandes amères, d'acide prussique et d'essence de reine des prés.

La chaux caustique a une action très-remarquable sur l'aloès. On prend aloès 100 grammes, chaux vive 50. On réduit ces deux substances en poudre fine, et on les passe ensemble au tamis de soie. Il est bon de ne pas employer des proportions plus fortes que celles qui sont indiquées, afin d'éviter la formation de produits secondaires qu'il est très difficile de séparer. La poudre est introduite dans une petite cornue de grès ou de verre lutée, munie de son récipient ; on chauffe très modérément, jusqu'à ce qu'on voie se dégager des fumées blanches accompagnées de gaz inflammables : à ce moment on retire du feu et on laisse l'opération continuer d'elle-même. La réaction est alors très-vive, l'appareil se remplit tout à coup de fumées blanches et opaques ; des gaz inflammables se dégagent en abondance, il se fait dans l'intérieur de la cornue une sorte de trépidation, et on voit suinter sur les parois de l'allonge des gouttes huileuses de couleur citrine.

Lorsque le dégagement de gaz et de vapeur a cessé, le liquide huileux distille sans mélange de produits gazeux, l'on chauffe alors plus vivement, et la distillation de *l'aloïsole* s'achève. On réunit les produits de plusieurs distillations, on enlève avec une pipette l'aloïsole qui surnage le liquide distillé, on l'agite avec l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ait perdu toute réaction acide, puis on le fait digérer pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium dans des tubes scellés à la lampe. On termine en distillant au bain d'huile et en recueillant la portion qui passe à 130 degrés. Sa grande avidité

pour l'oxygène oblige de le conserver dans des tubes fermés. 100 parties d'aloès ne donnent que 1 partie d'aloïsole parfaitement pur.

L'aloïsole se présente sous la forme d'un liquide incolore ou d'un jaune ambré très-pâle ; il possède une odeur vive et pénétrante qui rappelle à la fois celle de l'huile de pommes de terre et l'essence d'amandes amères ; il est complétement insoluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. L'aloïsole bout à 130 degrés ; sa densité à l'état liquide et à 15 degrés, est de 0,877 ; un froid de — 20 degrés ne le solidifie pas.

L'aloïsole se comporte chimiquement comme un aldéhyde : ainsi il absorbe l'oxygène de l'air avec une telle rapidité qu'il suffit de le verser d'un vase dans un autre pour qu'il s'acidifie très-sensiblement et rougisse le papier de tournesol.

Mis en contact à l'état anhydre avec le gaz ammoniac sec, il l'absorbe rapidement si la température est très basse, et se transforme en un liquide huileux soluble dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther et dans l'eau.

Ce liquide huileux, qui est sans doute *l'aloïsole ammoniacal,* est si peu stable qu'à 1 ou 2 degrés au-dessus de 0° il se sépare déjà en aloïsole et en gaz ammoniac qui se dégage. Si l'on ajoute un peu d'acide sulfurique refroidi à de l'aloïsole ammoniacal plongé dans un mélange réfrigérant, il ne se manifeste aucune réaction ; mais dès que ces deux corps sont soustraits à l'influence du froid, il se produit une action chimique très-vive, et l'on voit se séparer une grande quantité d'aloïsole.

L'aloïsole ammoniacal dissous dans l'alcool réduit le nitrate d'argent, et du jour au lendemain donne sur les parois du verre un miroir d'argent métallique.

L'aloïsole s'oxyde au contact de l'air, se colore en rouge brun et donne l'acide aloïsique, qui est plus lourd que l'eau. L'acide chromique réagit avec énergie sur l'acide aloïsique, il se répand une odeur très-sensible d'amandes amères, et le produit de la distillation contient de l'acide benzoïque ; l'oxyde de cuivre donne lieu à une réaction analogue, mais il faut dans ce dernier cas, employer un excès d'oxyde et chauffer à 200 degrés. L'eau chlorée transforme l'aloïsole en acide aloïsique ; l'acide nitrique faible paraît fournir de l'essence d'amandes amères aux dépens de l'aloïsole ; si l'acide est concentré, l'action est tellement vive qu'il y a une sorte d'explosion. Il se fait une masse épaisse, qui consiste surtout en acide aloïsique,

lequel disparaît bientôt et se convertit en acide prussique et teint d'un beau rouge orangé (acide chrysammique ?) les cristaux d'acide oxalique.

L'aloïsole a pour formule :

$$C^8H^6O^3.$$

L'acide aloïsique se présente sous forme d'un liquide brun rouge beaucoup plus lourd que l'eau dans laquelle il est insoluble, et répand une odeur de castoreum très prononcée. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Lorsque l'acide aloïsique est anhydre, il bout à 250 degrés ; mais il n'est pas volatil, ce qui permet de le séparer facilement de l'aloïsole qu'il pourrait retenir. Si l'on mêle l'acide aloïsique à des solutions de potasse ou de soude très-concentrée, il les sature sans faire disparaître leur réaction alcaline ; il s'unit aux carbonates alcalins sans déplacer l'acide carbonique. Toutes ces combinaisons se présentent sous forme de masses amorphes.

L'aloïsate de baryte constitue une poudre insoluble d'un blanc terreux et très-sensiblement acide ; on l'obtient par double décomposition avec le sel de potasse et le chlorure de barium.

Ces combinaisons salines se séparent de leurs éléments, même dans le vide, lorsqu'on veut les dessécher. En les traitant alors par l'éther, on enlève l'acide, et la base reste libre. Comme, de plus, l'acide aloïsique se résinifie très-facilement à l'air, il a été impossible d'obtenir une concordance suffisante dans les analyses.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur une solution aqueuse d'aloès faite à froid et évaporée aux deux tiers, il se produit une matière jaune floconneuse, qui, par un courant continu de gaz devient verdâtre ; après vingt-quatre ou trente-six heures, le tout se décolore et disparaît ; on a finalement une solution renfermant les acides hydrochlorique, oxalique et carbonique. Si l'on s'arrête au moment où la matière est verdâtre, et qu'on lave celle-ci successivement par l'eau bouillante, par l'alcool froid, puis par l'alcool bouillant, on obtient dans ce dernier dissolvant un corps chloré, *le chloraloïle*, dont la production est cependant si capricieuse qu'il peut ne pas prendre naissance.

Le chloraloïle renferme $C^{13}ClO^5$; il cristallise en aiguilles légèrement soyeuses, d'un blanc éclatant, très-solubles dans l'alcool bouillant et l'éther, presque complétement insolubles dans l'eau et l'al-

cool froid. Lorsque les solutions alcooliques sont très-concentrées, elles se prennent en gelée par le refroidissement, et forment une sorte d'empois feutré. Si l'on soumet le chloraloïle à l'action de la chaleur, il fond vers 140 degrés en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline composée de parallélipipèdes microscopiques. En chauffant du chloraloïle dans une cornue, jusqu'à la température de 155 degrés, il bout, puis distille sans laisser de résidu. De nombreux cristaux se condensent dans le col de la cornue, et présentent la même forme et les mêmes propriétés que ceux qui proviennent de la simple fusion à 140 degrés. Le chloraloïle se dissout en jaune dans les acides sulfurique, nitrique, acétique, et se décompose. Lorsqu'on l'agite avec une solution de potasse ou de soude, et qu'on porte ensuite à l'ébullition, il est complétement décomposé et donne naissance à un mélange de chlorure de potassium ou de sodium et de carbonate alcalin. L'ammoniaque absorbe des quantités considérables de chloraloïle. La solution passe par toutes les teintes du jaune et du rouge, et précipite par les acides en flocons jaunâtres n'ayant aucun rapport de composition avec le chloraloïle. Si on évapore la liqueur ammoniacale à une douce chaleur, on obtient simplement des cristaux de sel ammoniac. L'eau de baryte dissout très-facilement le chloraloïle en pourpre : la solution, abandonnée à une évaporation spontanée, se décolore peu à peu, à mesure qu'il se dépose des cristaux de chlorure de barium. Le chloraloïle, traité par la potasse en fusion ou en solution très-concentrée, ne donne pas d'acide particulier : il se forme simplement du carbonate et du chlorure de potassium.

L'alcool bouillant dissout en même temps que le chloraloïle une matière bleue qui reste aussi en partie insoluble et sur laquelle M. Robiquet ne peut fournir aucun renseignement précis.

L'auteur termine son mémoire en examinant l'action du chlore sur une solution alcoolique d'aloès, après une étude très-attentive de cette réaction il en a séparé une matière jaune cristalline qu'il appelle *chloralise* et qui renferme :

$$C^{10}H^{4}ClO.$$

Le chloralise est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther même bouillant, mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Les cristaux aiguillés qui se déposent

d'une solution alcoolique, examinés au microscope, affectent la forme de prismes à quatre pans à pointements très-aigus.

Soumis à l'action de la chaleur, le chloralise fond, sans s'altérer, à la température de 70 degrés, et ne dégage pas d'eau s'il a été bien séché. A 180 degrés, il se tuméfie considérablement et se colore en rouge brun; vers 200 degrés, il se décompose complétement, et on voit passer à la distillation une huile brune entraînée par des vapeurs d'acide chlorhydrique aqueux.

La potasse, la soude ou l'ammoniaque le dissolvent en jaune brun; si on sature l'alcali par un excès d'acide, il se précipite des flocons jaune orangé qui ne présentent aucune analogie avec le chloralise. Lorsqu'on fait bouillir ce dernier avec la potasse ou la soude, en solution étendue ou concentrée, il donne naissance, comme le chloraloïle à un mélange de carbonate et de chlorure de potassium. Les acides nitrique, chlorhydrique et sulfurique le dissolvent facilement; si on verse immédiatement un excès d'eau dans ces solutions acides, le chloralise en est précipité sans altération, mais si on les abandonne quelque temps à elles-mêmes, il est complétement décomposé. Le chloralise qui présente, par le mode d'altération qu'il éprouve sous l'influence des bases, quelques points de ressemblance avec le chloraloïle, en diffère par sa composition élémentaire, sa non volatilité, et enfin par sa solubilité dans l'alcool et dans l'eau.

374. — Mémoires sur le café; par M. Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 724, t. XXIII, p. 8 et 244). — **Même sujet;** par M. Rochleder (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 300).

M. Payen a publié une série de mémoires dans lesquels il examine le café d'un point de vue tout à la fois économique et scientifique. M. Rochleder s'est uniquement attaché à faire connaître les combinaisons d'un acide nouveau qu'il appelle *caféique* et qui n'est sans doute pas distinct de *l'acide chloroginique* que M. Payen a trouvé de son côté, bien que les formules offrent dans la proportion du carbone une différence notable : l'acide chloroginique combiné se représentant par $C^{14}H^{8}O^{7}$ et l'acide caféique aussi combiné par $C^{16}H^{8}O^{7}$.

Les rapprochements seront d'ailleurs plus sensibles par les détails comparatifs que nous donnerons sur ces deux produits. L'étude de

l'acide caféique et de plusieurs sels compose presque entièrement le travail de M. Rochleder; les mémoires de M. Payen renferment, au contraire, des recherches plus étendues.

Après avoir fait l'examen microscopique des grains de café dépouillés de leur péricarpe, M. Payen constate d'abord la quantité d'eau hygroscopique abandonnée par le café de la Martinique; il l'évalue à 11,58 pour 100; il trouve ensuite que le lavage à l'eau froide et à l'eau bouillante le partage après dessication en 40 parties de matières solubles et 48,5 de matières insolubles pour 100. Les matières organiques azotées, caséine, légumine, etc., et les composés minéraux entrent en dissolution. Quant aux cendres, elles ont fourni les proportions suivantes :

Café Bourbon, 4,66 ; Martinique 5,00; Moka 7,84;

Le café torréfié de manière à prendre la teinte rousse légère avec laquelle il conserve le maximum d'arôme et de poids perd 15 pour 100, mais le volume s'accroît de telle façon que 100 volumes deviennent 130 volumes. En poussant la torréfaction jusqu'à la couleur marron, la perte s'élève à 20 pour 100 et le volume s'accroit encore de 100 à 153. Ce boursouflement est dû aux matières azotées. La torréfaction la plus avancée n'enlève jamais que 25 pour 100.

Voici maintenant la proportion d'azote contenue dans le café desséché :

	Pour 100.	
Café Bourbon.....	2,54	en moyenne 2,50.
Martinique.....	2,48	
Moka.....	2,49	
Café torréfié et ayant subi une perte de 25 pour 100.....	2,41	

En rapportant dans le café torréfié la proportion d'azote au poids primitif, on voit qu'elle est réduite de 2,50 à 1,77. Quel que soit le degré de torréfaction, la proportion de matières solubles reste toujours sensiblement la même, 37 pour 100 environ. Si l'on n'épuise pas le café par l'eau, ce qui est conforme d'ailleurs à la préparation habituelle du café, on trouve que le café brun cède 16,15; le café marron 19,00; le café roux 25,00; de sorte que la torréfaction la plus légère est infiniment plus favorable à la dissolution des principes du café. Il faut ajouter que les différences relatives aux proportions d'huile essentielle ou d'arôme sont dans le même sens, et de

plus que la torréfaction poussée jusqu'au brun développe des huiles empyreumatiques désagréables. M. Payen, qui insiste beaucoup sur les proportions d'azote contenues dans l'infusion du café plus ou moins torréfié, fait observer que le café bien préparé contient sensiblement deux fois autant de matières azotées que le thé, et trois fois plus que le bouillon. Quelques essais analytiques lui ont permis d'étendre ces considérations aux produits que l'on connaît sous le nom de *café de chicorée*, à la composition duquel le café est, comme on sait, tout à fait étranger : à couleur et densité égales, la solution de chicorée contient moitié moins de substances azotées que l'infusion de café.

Le second mémoire de M. Payen est consacré à l'analyse immédiate du café : on le divise par la lime ou le pilon en poudre plus ou moins fine, on l'épuise ensuite par l'éther dans un appareil à déplacement et à distillation continue ; la solution éthérée donne, par l'évaporation à siccité, une matière grasse, insoluble dans l'eau bouillante, à laquelle elle cède un produit fauve ou brun : ce dernier produit traité par l'alcool absolu, lui abandonne de la caféine. M. Payen trouve pour la caféine une formule différente de celle qui lui avait été assignée jusqu'ici : $C^{16}H^{10}Az^4O^3$ au lieu de $C^{16}H^{10}Az^4O^4$, composition indiquée par M. Mulder et confirmée cependant par M. Stenhouse.

Le café traité par l'éther, est soumis à un lavage par filtration et jusqu'à épuisement, avec de l'alcool à 0,60. Les solutions rapprochées en consistance légèrement sirupeuse, sont mêlées avec trois fois leur volume d'alcool à 0,83 ; le liquide se sépare en deux parties : l'une est visqueuse et se dépose ; l'autre, très-fluide, surnage. On décante celle-ci, qui renferme la plus grande partie du composé cristallisable. On peut s'en assurer en mettant une petite quantité de la solution dans un tube, puis y ajoutant une goutte d'ammoniaque : la coloration jaune virant au vert, graduellement plus intense, est l'indice certain de ce fait ; il a conduit au procédé que M. Payen décrit, et sert encore de guide dans les opérations ultérieures, lorsque, ayant des eaux mères à traiter, on cherche à éliminer par l'alcool les substances étrangères au composé qu'on veut obtenir. D'ailleurs, pour reprendre dans les divers précipités une partie du composé cristallisable, il suffit de les dissoudre à courte eau, puis de précipiter de nouveau par l'alcool à 0,85 ou 0,90 ; le liquide surnageant entraîne en dissolution la substance cherchée.

Toutes les solutions alcooliques sont soumises à la distillation au bain-marie ; le résidu sirupeux est délayé avec 0,25 de son volume d'alcool à 0,90 : mis dans un endroit frais, il donne, au bout de 24 ou de 48 heures, des cristaux grenus que l'on recueille sur un filtre, et que l'on épure en les délayant avec de l'alcool froid à 0,65, puis on les lave sur un filtre par l'alcool de 0,70 à 0,85.

On les fait alors dissoudre à saturation dans l'alcool à 0,60, en chauffant le mélange au bain-marie ; le refroidissement donne des cristaux abondants et presque purs : ce sont des prismes groupés en sphéroïdes par la réunion de l'un de leurs bouts vers un centre commun. On achève l'épuration en redissolvant dans l'alcool, et faisant cristalliser à deux reprises ; on met enfin égoutter et dessécher dans le vide à 110 degrés.

La matière cristalline préparée suivant les indications qui précèdent, est une combinaison mixte formée de caféine, de potasse et d'acide chloroginique. Le composé cristallisable, ou *sel naturel* du café, est donc un chloroginate double de potasse et de caféine. Si on le frotte lorsqu'il vient d'être séché à 100 degrés sur une feuille de papier chaude encore, il s'électrise au point d'adhérer à une lame de couteau qu'on lui présente, et de s'y maintenir en flocons volumineux allongés.

Exposé à la chaleur, il n'éprouve aucune altération de 100 jusqu'à 150 degrés ; mais, vers 185°, il fond, développe une belle coloration jaune, entre en ébullition, se gonfle au point d'occuper 5 fois son volume, et reste spongieux, jaunâtre, solide et friable ; chauffé jusqu'à 230 degrés, sa nuance brunit ; il est alors décomposé en partie. Les vapeurs qui s'en dégagent, donnent, en se condensant, des cristaux aiguillés de caféine. Si l'on chauffe davantage, la coloration brune devient plus intense, une nouvelle fluidification s'opère, des vapeurs abondantes alcalines s'exhalent, la masse se tuméfie de nouveau au point d'occuper bientôt un volume quadruple, ou vingt fois plus grand que celui des cristaux employés ; le charbon très-léger, ainsi obtenu, reflète à sa superficie des couleurs irisées.

Ce sel double est à peine soluble dans l'alcool anhydre, même à chaud.

Sa solution, saturée par l'ébullition dans l'alcool à 95 degrés, le laisse cristalliser par le refroidissement en prismes irradiés sur quelques centres communs ; plus soluble dans l'alcool à 85 degrés, sa cristallisation est aussi plus abondante par le refroidissement : la so-

lubilité augmente toujours avec les proportions d'eau. L'eau pure en dissout plus encore, et la solution aqueuse saturée à chaud se prend en masse par le refroidissement. La solution froide, évaporée lentement dans une capsule, laisse sortir, graduellement, une couronne de cristaux très-fins en groupes mamelonnés. La solution aqueuse même, par voie de cristallisation, s'altère plus ou moins vite à l'air, et se colore en jaune, puis en brun verdâtre. Ces réactions spontanées rendraient très-difficile l'extraction du sel pur ; on les évite en ayant le soin d'alcooliser tous les liquides, et d'empêcher l'évaporation de l'alcool à l'air libre.

Les cristaux de chloroginate double chauffés légèrement, en contact avec la potasse à 1 équivalent d'eau, se colorent en rouge vermillon ou orangé; chauffé davantage, le mélange se fond, prend une couleur jaune, dégage d'abondantes vapeurs ammoniacales, devient brun, etc.

Chauffé en présence de l'acide sulfurique monohydraté, le sel naturel du café développe une coloration violette intense et une pellicule bronzée ; l'acide chlorhydrique produit des phénomènes analogues moins prononcés ; sous l'influence de l'acide azotique, une coloration jaune orangée se manifeste.

Dans les solutions aqueuses ou alcooliques du chloroginate double, l'acétate de plomb donne un précipité jaune verdâtre pâle, floconneux. L'acétate tribasique, produit un précipité de forme semblable, mais de couleur jaune pur. L'azotate d'argent, seul, ne produit pas de changement, mais, préalablement mêlé à une très-faible dose d'ammoniaque, il produit une coloration jaune qui vire au brun ; le liquide se trouble ; bientôt une pellicule d'argent métallique revivifié surnage, et peu à peu s'étend sur les parois du vase.

L'analyse immédiate du sel double peut être faite par plusieurs procédés : d'abord on détermine, à l'aide d'une incinération, la potasse qui est représentée soit par 0,11 de carbonate, soit par la transformation de ce produit en sulfate.

Le composé, dissous et traité directement par son équivalent d'acide sulfurique, puis évaporé au contact du marbre en poudre, donne un sulfate de potasse mêlé avec un chloroginate acide de caféine ; l'alcool enlève ce composé organique dont on peut précipiter l'acide par le sous-acétate de plomb ; on extrait la caféine du liquide rapproché en lavant le résidu par l'alcool froid et traitant ce qui reste par l'alcool chaud. Celui-ci, en refroidissant, laisse cristalliser la caféine.

On peut encore obtenir le chloroginate de plomb, soit en précipitant la solution alcoolique du sel normal par l'acétate tribasique de plomb et lavant le précipité, soit en broyant à froid le même sel avec un excès de protoxyde de plomb et d'eau; dans ce dernier cas, la potasse restée dans le mélange rend soluble le chloroginate plombique en formant sans doute un autre composé double; mais on parvient à déterminer la désunion des parties par un courant d'acide carbonique introduit dans la liqueur filtrée.

On voit alors se former peu à peu un précipité gélatiniforme, translucide, de chloroginate de plomb. Le liquide interposé retient la potasse et la caféine. On peut séparer celle-ci en évaporant à sec, lavant avec l'alcool froid le résidu, puis dissolvant dans l'alcool bouillant la caféine qui, après la filtration apparaît en remplissant de ses aiguilles entre-croisées toute la hauteur du liquide.

Extraction et propriétés de l'acide chloroginique. — Le chloroginate de plomb obtenu par l'un des trois moyens indiqués ci-dessus, épuré complétement par des lavages à l'aide de l'eau distillée bouillie, et décomposé par un courant d'acide sulfhydrique, donne une solution qui, rapidement évaporée, laisse une cristallisation confuse d'acide chloroginique.

Cet acide, purifié par de petites quantités d'alcool anhydre, et séché, est blanc, soluble dans l'alcool anhydre, plus soluble dans l'alcool affaibli, très-soluble dans l'eau, difficilement cristallisable. Sa solution aqueuse, presque saturée à la température de l'ébullition, ne cristallise que très-lentement en prismes microscopiques, irradiés de centres communs, offrant au bout de vingt à trente jours, des agglomérations nombreuses en sphérules de 1 à 2 millimètres de diamètre.

L'acide chloroginique dissous dans l'eau est doué d'une réaction acide prononcée; il rougit fortement le tournesol; c'est le principe actif des colorations diverses signalées plus haut dans le sel normal du café. Chauffé dans un tube, il fond, se colore en jaune, entre en ébullition, laisse un charbon en couche mince, et brillant; sa vapeur est condensée en un liquide brun qui, chauffé rapidement, laisse un charbon en couche très-mince réfléchissant de vives couleurs irisées.

L'analyse de l'acide chloroginique et du chloroginate double de potasse et de caféine a donné pour l'acide chloroginique :

Carbone.....	56,0
Hydrogène.....	5,6
Oxygène.....	38,4
	100,0

d'où la formule :

$$C^{14}H^{8}O^{7}.$$

Pour le chloroginate de plomb :

$$C^{14}H^{8}O^{7}, 2PbO.$$

Quant au sel naturel de potasse et de caféine, il renferme :

Acide chloroginique.	63,5
Potasse.....	7,5
Caféine.....	29,0
	100,0

Dans son troisième mémoire, M. Payen s'occupe des essences aromatiques que contient le café. Il est parvenu à séparer, par la distillation des infusions, plusieurs principes volatils : en mettant de côté les matières empyreumatiques d'autant plus abondantes que la torréfaction a été poussée plus loin, il a encore obtenu un liquide exhalant une odeur aromatique agréable rappelant celle du café, et tellement intense qu'il suffirait de quelques gouttes pour communiquer à une tasse de liqueur l'arome agréable du café. Ce liquide de distillation était surnagé de quantités minimes d'essence concrète étrangère à l'arome. En séparant celle-ci et en agitant l'eau distillée du café avec de l'éther on en retire, par l'évaporation, une huile colorée en jaune orangé dont l'odeur très-forte rappelle une partie de l'arome plus ou moins dominant dans les différentes variétés de café. Mais la partie réellement essentielle douée du parfum le plus suave reste dans l'eau agitée avec l'éther; M. Payen l'a extraite à l'aide de différents traitements par le chlorure de calcium. Le poids total de l'essence ainsi obtenue s'élève au plus à 2/10000 du poids du café.

En terminant, M. Payen présente un tableau qui exprime, approximativement, la composition du café.

Cellulose	34
Eau hygroscopique	12
Substances grasses	10 à 13
Glucose, dextrine, acide végétal indéterminé	15,5
Légumine, caséine (glutine)?	10
Chloroginate de potasse et de caféine	3,5 à 5
Organisme azoté	3
Caféine libre	0,8
Huile essentielle concrète insoluble	0,001
Essence aromatique, fluide à odeur suave, et essence aromatique moins soluble, âcre	0,002
Substances minérales : potasse, chaux, magnésie, acides phosphorique, sulfurique, silicique et traces de chlore	6,697
	100,000

M. Rochleder, à qui l'on doit déjà des recherches sur le même sujet (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 456), conseille de dessécher d'abord les grains de café à 60 degrés : on parvient très-bien ainsi à réduire le café en poudre grossière, l'éther en extrait ensuite une quantité notable de graisse qui ferait obstacle à l'action de l'eau. L'extrait éthéré renferme indépendamment de la graisse, de la caféine et une petite quantité de sel qui contient l'acide caféique. Une fois épuisé par l'éther, le café cède à l'eau beaucoup de légumine, un peu de sucre et une proportion considérable d'acide caféique libre ou combiné. Mais en suivant ce mode de traitement il a été très-difficile à M. Rochleder d'obtenir des produits purs, il retrouvait toujours dans l'acide caféique et ses combinaisons de la chaux, de l'acide phosphorique, et ces mélanges avaient de l'influence sur les résultats de l'analyse. Voici le procédé auquel s'arrêta M. Rochleder pour obtenir l'acide caféique pur : il fit bouillir le café pulvérisé et desséché, avec de l'alcool à 40 pour 100, le liquide fut filtré et mélangé avec le double de son volume d'eau. Il se sépara une multitude de flocons blancs qui, par la dessication, donnèrent une masse graisseuse et brunâtre. La liqueur ainsi purifiée de la graisse fut chauffée jusqu'à l'ébullition et traitée par une dissolution d'acétate de plomb; il est nécessaire de précipiter à chaud pour que le sel de plomb se rassemble, se sépare et se lave facilement. Le ca-

féate plombique est décomposé par l'hydrogène sulfuré, puis la solution acide est évaporée au bain-marie.

L'acide caféique forme une masse gommeuse qui doit être desséchée durant trois jours à une température de 100 degrés, il a une saveur faiblement acide et un peu astringente, il se dissout facilement dans l'eau et n'est pas précipité par l'alcool malgré la concentration de la liqueur. Il est soluble dans l'acide sulfurique qu'il colore par la chaleur en rouge de sang; cette couleur disparaît par une addition d'eau et il se fait un précipité de petits flocons blancs; il se dissout dans la potasse caustique avec une couleur jaune rougeâtre qui passe au jaune pâle par l'application de la chaleur. Il est, aussi, soluble dans l'ammoniaque dont la coloration jaune devient verte. Ce changement de couleur dû à l'absorption de l'oxygène est très-rapide avec la chaux et la baryte, à moins cependant que l'acide ne soit en excès; il brûle avec une flamme brillante et laisse un charbon volumineux. Chauffé dans un tube de verre, il développe une forte odeur de café grillé : les sels de protoxyde de fer et de plomb en solution étendue ne sont pas précipités, le nitrate d'argent en solution médiocrement concentrée se trouble, noircit, et si l'on chauffe la liqueur, de l'argent métallique miroite les parois du vase.

L'acide caféique séché à 100 degrés renfermait :

$$C^{16}H^{9}O^{8}.$$

Les sels neutres ne peuvent s'obtenir par une saturation directe; ils s'altèrent toujours par l'évaporation au contact de l'air.

Pour obtenir un sel de baryte de composition constante on partage en deux une solution de l'acide assez concentrée, une moitié est saturée avec de l'eau de baryte et reçoit ensuite l'autre moitié de l'acide caféique. On évapore cette solution au bain-marie et à la fin on y ajoute de l'alcool peu à peu.

Lorsque la solution est évaporée, au point qu'une goutte versée sur une plaque de verre froide devient d'un blanc laiteux et laisse voir des flocons résineux, on la passe à travers une toile dans un vase échauffé; ce qui permet de séparer quelques flocons, puis on laisse refroidir. La solution se prend en une gelée incolore, transparente, qui, exprimée, desséchée à 100 degrés et pulvérisée, a l'aspect d'une masse terreuse faiblement colorée en gris jaunâtre.

Les nombres obtenus par l'analyse conduisent à la formule

$$C^{32}H^{18}O^{16}, BaO.$$

Un excès d'eau de baryte ajouté au sel précédent ne tarde pas à le colorer en jaune, en vert, puis en brun.

Il a été impossible d'obtenir un sel de cuivre de composition constante : les produits acides qui contiennent de l'oxyde de cuivre sont verts et solubles dans l'eau qui prend leur coloration : un excès d'ammoniaque les colore en bleu.

Une solution de protosulfate de fer ne donne pas de précipité avec l'acide, mais si l'on ajoute un peu d'ammoniaque, il se fait un précipité presque noir qui se dissout dans l'acide acétique avec une couleur vert-bouteille.

Les combinaisons de l'acide caféique avec l'oxyde de plomb s'altèrent moins promptement que les précédentes, mais il est difficile de trouver deux fois de suite la même proportion d'oxyde métallique.

Le précipité plombique obtenu dans la préparation même de l'acide caféique, en suivant les indications qui ont été données plus haut, se représente, après avoir été séché à 100 degrés, par :

$$C^{32}H^{15}O^{13}(PbO)^{4}.$$

Si l'on opère d'une manière inverse à celle qui a été indiquée, et qu'on fasse tomber la décoction de café privée de graisse, dans une solution aqueuse d'acétate de plomb chauffée jusqu'à l'ébullition, on a un précipité gélatineux, volumineux, jaunâtre, qui, lavé à l'alcool et séché à 100 degrés, se représente par :

$$C^{32}H^{17}O^{15}(PbO)^{4}.$$

L'acétate de plomb basique occasionne dans une solution aqueuse et concentrée de l'acide un précipité d'abord blanc qui, séché à 100 degrés, renferme 7 équivalents d'acide et 4 équivalents d'oxyde : à ce précipité blanc succède un précipité jaune clair qui se représente par $C^{16}H^{8}O^{7}$, PbO. Le premier précipité blanc fond par la chaleur en une huile verte qui s'épaissit ensuite.

M. Rochleder signale encore au caféate triatomique $C^{32}H^{15}O^{13}$, $(PbO)^{3}$, ainsi qu'une combinaison très-complexe qui s'exprimerait par :

$$C^{112}H^{57}O^{50}, 15PbO.$$

375. — Sur les substances contenues dans l'achillea millefolium; par M. Zanon (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 21).

L'achillea millefoliun mis en décoction concentrée au moment où il est en fleurs, fournit une matière que M. Zanon appelle *achilléine*, elle serait amorphe d'un jaune brun soluble dans l'eau, insoluble à froid dans l'alcool anhydre, et insoluble dans l'éther.

M. Zanon a extrait de la même plante un acide solide incolore, ayant la forme de cristaux prismatiques quadrangulaires, et qu'il nomme *acide achilléique*. Il en décrit plusieurs combinaisons salines qui sont en général cristallisables.

Comme ce travail ne contient aucune analyse et ne s'appuie sur aucune réaction caractéristique, il est impossible de prendre une idée exacte des produits que signale M. Zanon.

376. — Mémoire sur le tabac; par M. Barral (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1374).

Dans ce mémoire, M. Barral examine la composition des feuilles sèches et celle des diverses matières qu'elles renferment. Il donne la composition des cendres, des côtes et des feuilles des tabacs étrangers, de Havane, Hollande, Hongrie, Kentucky, Maryland et Virginie ; des racines, des tiges, des côtes, des feuilles et des graines des tabacs français, du Bas-Rhin, Ille-et-Vilaine, Lot, Lot-et-Garonne, Nord et Pas-de-Calais. Il résulte des recherches exposées dans ce mémoire, que la quantité de cendres contenues dans toutes les espèces de tabac est moindre dans les tiges, que dans les côtes et les feuilles, puis diminue dans les graines. En nombres ronds, les proportions de cendres sont de 7 pour 100 dans les racines, 10 dans les tiges, 22 pour les côtes, 23 pour les feuilles, et seulement 4 pour les graines.

Les diverses sortes de tabac examinées étant venues dans des terrains dont la nature était nécessairement très-différente, ont des cendres dont la composition est extrêmement variée. Mais, au milieu de cette variation, il se présente un fait dont la constance est très-digne de remarque. M. Liebig a énoncé ce principe, que, dans la même plante, suivant les circonstances, une base peut remplacer son équivalent d'une base différente, mais analogue. Jamais ce principe n'a été confirmé par une suite d'expériences faites sur une plante venue dans tant de pays divers. Il résulte des chiffres contenus

dans le mémoire de M. Barral, que, en exceptant les racines, la quantité d'oxygène renfermée dans les bases des cendres des tiges, des côtes et des feuilles de tous les tabacs est, en moyenne, de 13 pour 100. Les racines contiennent une proportion de silice énorme, au moins huit fois plus grande que toutes les autres parties de la plante.

Il est aussi très-digne de remarque que, dans les douze variétés de tabac examinées, la quantité de silice est toujours plus grande dans les feuilles que dans les côtes. Pour la chaux et la potasse, il y a lieu également à faire deux observations nouvelles; c'est que la quantité de chaux augmente en allant des racines aux tiges, aux côtes, et enfin aux feuilles, tandis que la quantité de potasse, à partir des tiges seulement, diminue lorsqu'on passe aux côtes, et enfin aux feuilles.

De même que le tabac est la plante qui renferme la plus grande quantité de cendres, c'est aussi celle qui de toutes les plantes analysées jusqu'à ce jour, contient le plus d'azote. Cette quantité varie, selon les variétés, de 5 à 6 pour 100 dans les feuilles; les côtes en contiennent de 1 à 1,5 pour 100 de moins que les feuilles de même espèce.

Dans les graines, il se trouve environ 6 pour 100 d'azote; il s'y trouve aussi 10 pour 100 d'huile grasse incolore. A cause de la petitesse de la graine, cette partie de la plante a jusqu'à présent échappé aux recherches des chimistes. Cette petitesse est telle que 11105 graines desséchées n'occupent que 1 centimètre cube et pèsent seulement 0gr,51175.

M. Barral signale encore la présence d'un acide nouveau dans le jus exprimé des feuilles de tabac. Mais comme M. Goupil en a nié formellement l'existence, nous attendrons de nouveaux détails pour décrire l'acide nicotique de M. Barral. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1847, p. 472.)

377. — Sur deux nouveaux corps trouvés dans la digitale pourprée; par M. Kosmann (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 377).

L'auteur indique dans la digitale l'existence d'un acide gras qu'il nomme *digitaléique*, et d'un principe neutre indifférent non azoté qu'il nomme *digitaléine*.

Les sels fournis par cet acide gras ont été préparés, mais non analysés. M. Kosmann s'est borné à prendre la capacité de satura-

tion des sels de plomb et de baryte. Voici quelques détails sur le mode de préparation :

1060 grammes de feuilles de digitale pourprée sèche furent épuisés par de l'eau froide dans un appareil de déplacement, les liqueurs furent traitées par l'acétate triplombique en faible excès, le précipité fut recueilli et lavé pour le soumettre à une épreuve ultérieure. La liqueur traitée suivant la méthode de M. Homolle fournit une très-belle digitaléine. Le précipité obtenu par le sous-acétate plombique fut bouilli pendant un quart d'heure avec une solution de carbonate sodique ; le précipité floconneux, lavé exactement et séché, fut traité par de l'alcool à 85 degrés ; la liqueur alcoolique évaporée laissa un résidu qui se prit en masse cristalline, on le traita par l'éther froid, à six reprises, qui se chargea d'une huile verte, laquelle resta après l'évaporation de l'éther. Ce dernier avait laissé un corps A, non dissous. Cette huile verte se prend en masse cristalline grenue, en se couvrant de petites aiguilles groupées en étoiles de couleur verte, de saveur amère, âcre, piquant le bout de la langue, et occasionnant des maux de tête ; d'une odeur aromatique désagréable, elle fond à 30 degrés, forme des taches de graisse sur le papier, se dissout peu dans l'eau, très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Pour l'obtenir pure, on la traita par le carbonate de soude, dans la solution duquel elle entre en dissolution, et on l'en précipita par l'acide acétique, puis on la lava soigneusement, et on la reprit par l'éther que l'on évapora.

Le corps A non dissous par l'éther fut traité par l'eau bouillante, qui sépare une matière extractive, et laisse des flocons blancs qui furent séparés par le filtre ; lavés et traités par l'alcool chaud, ils se sont dissous par l'ébullition, et se séparèrent en partie par le refroidissement. La solution évaporée à 35 degrés, finit par se prendre en masse cristalline par le refroidissement. Cette masse cristalline se compose de petites écailles qui, vues à l'état sec et au microscope, ont l'aspect nacré de l'acide borique; ces lames, de saveur âcre, sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, solubles surtout à chaud dans l'alcool. Bouilli avec de l'eau, ce corps lui communique un aspect moiré ou nacré. La solution aqueuse moirée, additionnée d'acide sulfurique étendu, laisse déposer ce corps en flocons blancs; bouilli avec une solution de carbonate de soude, il forme une solution moirée, dont une addition d'acide sulfurique étendu le précipite également en flocons blancs. La solution aqueuse

moirée est précipitée en blanc par l'acétate et le sous-acétate de plomb, ne l'est pas par le chlorure ferrique ni par le nitrate d'argent; sa réaction sur le papier de tournesol bleu ou rougi est nulle; soumis à la chaleur, il répand des vapeurs blanches en brûlant entièrement sans laisser de résidu; les vapeurs blanches se condensent en gouttes jaunes, qui se prennent après quelques heures en groupes cristallins.

Ce corps est la digitaléine.

Le même auteur signale la présence de la digitaléine dans le *digitalis parviflora* et *lutea*.

378. — Examen chimique du produit blanchâtre qui recouvre les fruits (fleur des fruits); par M. J. B. Berthemot (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 177).

Il existe à la surface de la plupart des fruits un produit particulier assez généralement connu sous le nom de *fleur des fruits*. On peut le remarquer sur beaucoup d'entre eux, vers l'époque de la maturité, à l'aspect terne et blanchâtre qu'ils ont lorsqu'ils restent purs de tout contact.

Ce n'est point une cire végétale ni la matière graisseuse qui donne aux feuilles de certaines plantes une apparence blanchâtre, comme on l'avait d'abord supposé : c'est une substance tout à fait à part, aussi remarquable par ses caractères physiques que par ses propriétés chimiques; mais ce qui la distingue particulièrement, c'est qu'elle ne se rencontre que sur les fruits pulpeux et charnus de différentes familles végétales, comme, par exemple, sur les pommes, le raisin, les diverses espèces de prunes, l'épine-vinette, etc, etc., où on peut la reconnaître facilement. Cependant elle semble s'offrir à nous sous deux sortes d'aspects : ainsi, lorsque les fruits sont encore verts et peu développés, elle ressemble à un produit vernissé qui est inhérent au tissu de leur pellicule; lorsque, au contraire, ils sont mûrs, on la voit à leur surface, semblable à une efflorescence poudreuse et blanchâtre qui voile en partie les couleurs variées de leurs tuniques. Pourtant il devient plus difficile de l'apprécier sous l'un ou l'autre de ces deux états sur la pêche, le coing et les autres fruits cotonneux, où elle existe aussi, parce qu'alors elle se trouve cachée dans le duvet ou velouté de leur épiderme. Les différences d'aspect que cette substance présente n'apportent aucun changement dans sa nature chimique, qui est toujours identique.

La fleur des fruits n'est autre qu'une résine particulière à ces végétaux. Par ses propriétés qui la rendent inaltérable sous les différentes influences de l'atmosphère, elle permet aux fruits d'acquérir tout leur développement, en empêchant les sucs nécessaires à leur nutrition de s'échapper à travers leur pellicule. Ce qui confirme cette opinion, c'est que si l'on vient à enlever la fleur des fruits, ou plutôt la substance résineuse qui les enveloppe (par exemple avec l'éther), on s'aperçoit immédiatement de leur altération : on voit suinter en gouttelettes à leur surface le liquide qui était enfermé dans leur intérieur; ils se crispent, deviennent d'un brun foncé, et après quelques jours, finissent par se dessécher ou se détériorer, tandis que ceux qui n'ont pas été dépouillés de leur fleur peuvent se conserver intacts pendant un certain temps, jusqu'à ce qu'enfin une sorte de fermentation vienne en opérer la décomposition.

La résine des fruits se présente sous forme de poudre blanche très-légère, douce au toucher, n'ayant ni odeur ni saveur. Vue au microscope, elle n'offre à l'œil aucune forme déterminée; elle est insoluble dans l'eau; l'acide sulfurique concentré la dissout à la manière de la plupart des résines, en prenant une couleur pourpre foncé. Lorsqu'on étend d'eau la liqueur acide, la matière se précipite en flocons d'une nuance lie de vin. L'acide hydrochlorique paraît sans action sur cette substance; l'acide nitrique ne l'attaque qu'à chaud et assez difficilement : alors il se dégage du gaz nitreux, la liqueur se colore en rouge orangé et devient amère. Si on évapore à siccité et si on reprend le résidu par l'eau, il se dissout en entier, et rougit complétement le papier de tournesol; cette dissolution acide saturée par l'ammoniaque prend une odeur musquée très-prononcée, mais ne cristallise pas même par une évaporation dans le vide. La potasse et la soude concentrées ne font éprouver aucun changement à la résine des fruits; l'éther et l'alcool en sont les meilleurs dissolvants. Les huiles fixes et volatiles la dissolvent aussi, mais plutôt à chaud qu'à froid, car on la voit se séparer de celles-ci à mesure qu'elles se refroidissent. La chaleur ne la ramollit point; ainsi elle passe immédiatement de la forme pulvérulente à l'état liquide, sous une température d'environ 250 degrés; seulement, au moment de sa fusion, elle prend une légère couleur brunâtre, et en la laissant refroidir, on l'obtient en une masse assez friable qui développe de l'électricité par le frottement. Lorsqu'au lieu de s'arrêter à son point de fusion, on pousse la chaleur jusqu'à 300 degrés, la matière li-

quéfiée se charbonne de plus en plus et finit par distiller un liquide très-épais, d'une odeur empyreumatique, qui se concrète par le refroidissement, en laissant pour résidu de la distillation une certaine quantité de charbon.

La matière résineuse des fruits se distingue donc des autres résines par son aspect blanchâtre et pulvérulent, parce qu'elle est entièrement dénuée de saveur, parce qu'elle ne se ramollit point avant de se fondre comme les autres résines, et enfin parce que son point de fusion est supérieur à celui de la plupart d'entre elles.

Pour enlever aux fruits pulpeux ou charnus l'enduit résineux qui les recouvre on les introduit entiers dans une allonge fixée sur un flacon qui sert de récipient, et on les arrose avec une petite quantité d'éther qu'on renouvelle dès que ce liquide s'est écoulé dans le flacon; après plusieurs lavages ainsi effectués, on remarque à la couleur brun foncé que présentent les fruits, et aux rides qui se dessinent à leur surface, que ceux-ci sont dépouillés de leur résine; les liqueurs distillées sont ensuite évaporées au bain-marie et le résidu de la distillation donne le produit résineux des fruits. Ce produit peut se présenter sous deux états différents suivant la manière dont la distillation a été conduite, et il peut aussi varier de pureté suivant le degré de l'éther employé. Si on a fait usage d'éther convenablement rectifié, en poussant la distillation à siccité, on obtient la résine en poudre blanche très-légère; si, au contraire, on s'est servi d'éther alcoolisé, lorsque la partie éthérée, qui est la plus volatile, est passée la première à la distillation, en arrêtant immédiatement l'opération, on a dans le bain-marie, sous forme d'empois d'amidon, la substance qui s'est prise en masse par le refroidissement dans l'alcool devenu aqueux; alors elle est plus ou moins colorée et tellement divisée dans le véhicule, qu'il devient difficile de la séparer de ce dernier par expression : il faut donc opérer la soustraction de l'alcool par évaporation pour avoir le produit sous la même forme que primitivement. L'alcool à 36 degrés peut être substitué à l'éther pour l'extraction de la résine; mais il la donne toujours impure, parce qu'il entraîne avec elle des matières colorantes. Avec les raisins, on obtient un produit d'un beau blanc.

379. — Note sur l'azote de la picrotoxine et observations sur l'analyse des corps azotés; par MM. Erdmann et Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 146).

MM. Erdmann et Marchand se sont assurés que la picrotoxine pure ne contient pas d'azote, les auteurs se bornent à indiquer ce résultat, et nous regrettons qu'ils n'aient pas cru devoir donner une analyse élémentaire de cette substance.

En revanche, ils insistent assez longuement sur les précautions à prendre pour la combustion complète des matières organiques; mais nous n'avons trouvé dans ces indications, d'ailleurs utiles, rien qui ne fût déjà bien connu des chimistes.

380. — Émulsine de l'amande; par M. Ortloff (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 12).

Voici la méthode de préparation indiquée par l'auteur : on délaye dans trois livres d'eau distillée une livre de farine d'amandes douces, dont on a, autant que possible, éliminé l'huile; il se forme une bouillie que l'on abandonne pendant cinq ou six jours à une température de 20 à 25 degrés dans un vase imparfaitement fermé. Le mélange entre en fermentation et il se forme à la surface une pellicule épaisse d'albumine coagulée, tandis que l'émulsine reste en solution dans la liqueur que l'on filtre aussi promptement que possible. Cette liqueur est acide et a une odeur particulière ; on la mélange avec son volume d'alcool de 82 centièmes jusqu'à ce qu'elle ne soit plus troublée par une addition d'alcool.

Le précipité est blanc, on le lave avec un peu d'alcool et on le sèche à 36 degrés.

L'émulsine ainsi obtenue contient encore des substances étrangères, surtout des phosphates de chaux et de magnésie qu'on sépare en faisant digérer la matière vingt-quatre heures dans l'eau et en agitant fréquemment. L'émulsine se dissout et ne conserve qu'une très-légère trace de chaux qu'il paraît impossible de séparer entièrement. Veut-on enfin obtenir l'émulsine à l'état sec, on précipite à l'aide de l'alcool.

M. Ortloff a ainsi obtenu environ 12 grammes d'émulsine pour les quantités indiquées. Il fait observer que l'alcool paraît être le seul réactif susceptible de produire un précipité pur.

L'émulsine ainsi obtenue et dissoute répand, dès qu'on la mélange avec de l'amygdaline, une odeur bien distincte d'acide prussique

et d'huile d'amandes amères ; le mélange traité par le sulfate de fer, la potasse caustique et l'acide muriatique, donne un abondant précipité de bleu de Prusse.

L'émulsine présente une masse gommeuse, ayant une faible teinte grise ou jaune rougeâtre ; elle est friable et ses morceaux offrent des arêtes tranchantes, sa cassure est écailleuse ; les feuilles minces sont transparentes comme la corne et possèdent un éclat demi-vitreux et demi-graisseux. Elle est sans saveur, mais son odeur est douceâtre et toute particulière.

Chauffée sur une lame de platine, l'émulsine se gonfle et exhale des vapeurs qui ont une odeur de corne ou de plume brûlée. Ces vapeurs rougissent le papier de tournesol. Il se dégage aussi pendant la combustion une trace d'ammoniaque.

Elle donne un charbon d'une combustion difficile et laisse un petit résidu blanc de phosphate de chaux très-soluble. A l'état de siccité et traitée par l'acide sulfurique concentré, l'émulsine ne se décompose que par l'action de la chaleur ; elle devient noire et dégage des gaz, mais pas la moindre trace d'acide sulfureux.

Chauffée avec la potasse caustique, elle fond et se dissout peu à peu en fournissant beaucoup d'ammoniaque.

L'émulsine est soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool et l'éther. La solution aqueuse et peu concentrée présente un reflet opalin ; elle a une odeur douceâtre, mais pas de saveur ; sa réaction est légèrement acide. Quand on la chauffe, elle se trouble bien avant le point d'ébullition et l'émulsine se sépare sous forme de flocons blancs. Cette émulsine coagulée perd toute son action sur l'amygdaline, n'est presque plus soluble dans l'eau, mais très-soluble dans les acides et dans une lessive de potasse caustique ou dans l'ammoniaque concentrée.

L'alcool précipite l'émulsine de sa solution aqueuse, mais une addition d'eau la dissout de nouveau.

Les acides minéraux ou végétaux n'opèrent point de précipité dans la solution aqueuse d'émulsine, soit à froid, soit à chaud. Si par hasard il se forme de légers flocons, ils proviennent d'une petite quantité d'albumine dont l'émulsine n'aurait pas été parfaitement purgée.

Les chlorides de fer, d'or et de platine donnent un précipité floconneux soluble dans les acides. Il en est de même des chlorures de barium et de calcium.

Le chlorure de magnésium et les chlorures alcalins ne forment pas de précipité ; le bichlorure de mercure et le chlorure d'étain en produisent un abondant, floconneux, insoluble dans un excès de réactif et soluble dans l'acide nitrique. Les carbonates alcalins produisent un précipité blanc floconneux soluble dans un excès de carbonate.

Les précipités produits par l'eau de baryte ou de chaux sont gélatineux et solubles dans l'acide nitrique, mais pas dans un excès du réactif. Il en est de même avec les nitrates de mercure, d'argent, et avec l'acétate de plomb.

Les précipités obtenus avec les sulfates de cuivre et de zinc sont mucilagineux et solubles dans un excès de sulfate ; la solution d'alun donne un précipité analogue ; l'acide tannique fournit un précipité blanc floconneux insoluble dans un excès et difficilement soluble dans l'acide nitrique. Le ferro-cyanure est sans action. La teinture d'iode ne produit pas la coloration rose intense dont parle M. Robiquet.

Ces données suffisent déjà pour établir des différences bien tranchées entre l'émulsine et l'albumine.

M. Ortloff a en outre trouvé que la composition de l'émulsine desséchée à 100 degrés se représente par la formule.

$$C^{20}H^{25}Az^{2}O^{32}.$$

L'azote a été déterminé en brûlant la matière dans le mélange alcalin de chaux sodique.

Cette combinaison diffère ainsi des combinaisons protéiques.

De plus, l'émulsine ne contient pas de soufre, ainsi qu'on peut s'en convaincre. Après un long repos, la solution d'émulsine ne dégage pas d'hydrogène sulfuré, et portée à l'ébullition avec de la potasse caustique, elle ne donne pas de sulfure de potassium ; aussi, dans ce dernier cas, l'acétate de plomb provoque-t-il un précipité blanc et non pas noir comme dans l'albumine végétale.

Enfin, l'émulsine traitée par l'acide hydrochlorique concentré donne une solution totalement incolore et non bleue et violette comme l'albumine végétale, la fibrine, la caséine.

L'auteur a confirmé que l'amygdaline ne produit d'huile d'amandes amères qu'autant qu'il s'en peut dissoudre dans la liqueur ; et de plus, que quand on met de l'amygdaline dans une solution d'émulsine chauffée, cette amygdaline se décompose totalement.

M. Ortloff révoque en doute la formation d'un acide émulsique, indiqué par MM. Thomson et Richardson quand on traite l'émulsine par l'eau de baryte.

381. — Faits pour servir à l'histoire de l'opium; par M. Aubergier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 838).

L'auteur s'est livré dans la Limagne d'Auvergne à des essais de culture sur plusieurs variétés de pavot somnifère. Il en a retiré de l'opium par incision, et a enregistré avec soin le rendement des récoltes obtenues pendant les années 1844 et 1845. Il est convaincu que nous pouvons disputer, soit en France, soit en Algérie, la production de l'opium aux nations qui en ont jusqu'ici conservé le monopole, et livrer ce produit au commerce dans les meilleures conditions de qualité et de quantité. Cet article intéresse surtout l'économie rurale.

382. — Sur les concrétions d'oxalate de chaux du cereus senilis; par M. Lucas (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 350).

La partie médullaire intérieure des tiges sèches d'un *cereus senilis* contenait une énorme quantité de grains ronds cristallins et blancs qui consistaient en oxalate de chaux. M. Buchner jeune, en examinant le suc de cactus cultivés dans les serres de Munich, n'y a trouvé que de l'acide malique; l'oxalate de chaux n'y existait pas.

383. — Examen des matières produites par un ulcère de l'orme, suivi d'observations sur les mucilages d'orme, de tilleul et de graine de lin; par M. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 347).

Les ulcères de l'orme se recouvrent tantôt d'une matière noire, dans laquelle Vauquelin a découvert l'ulmine, tantôt d'une matière blanche ou jaunâtre, que M. Braconnot vient d'examiner de nouveau.

Cette matière était en bouillie gélatiniforme d'une couleur blonde; sa saveur était fade ou légèrement alcaline; l'analyse a permis de constater la composition suivante :

Eau	86,0
Carbonate de chaux cristallisé	8,0
Bicarbonate de potasse Acétate de potasse	0,5
Matière gélatiniforme particulière	3,3
Bassorine	1,6
Pectate de potasse	0,6
Carbonate de magnésie, sulfate de potasse, chlorure de potassium	traces
	100,0

Le mémoire de M. Braconnot se termine par des observations très-minutieuses sur les mucilages d'orme, de tilleul et de graine de lin.

384. — Sur les substances contenues dans le roccella tinctoria; par E. M. Schunck (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 261).

M. Schunck, à qui l'on doit déjà des recherches très-intéressantes sur le *lecanora parella* (*Annuaire de chimie*, 1846, p. 606), vient de poursuivre avec un soin et une méthode bien dignes d'éloges, l'étude d'une espèce de lichen déjà analysée antérieurement par MM. Heeren et Kane.

Ce lichen, provenant d'Angola et de Madagascar, était le *roccella tinctoria fuciformis*, il fut soumis aux traitements suivants, pour extraire les différentes matières qu'il contient.

La plante coupée en morceaux fut épuisée par l'eau bouillante; après une ébullition suffisamment prolongée, la liqueur, qui était devenue d'un brun jaunâtre, fut passée à travers une toile. Par le refroidissement, se déposa une substance blanche partie en flocons, partie en petits cristaux; elle fut séparée par le filtre et lavée à l'eau froide; elle devint grisâtre par la dessiccation. Pour la purifier, il suffit de la dissoudre dans l'alcool bouillant qui laisse un faible résidu noir ou brun. En refroidissant, la liqueur abandonna une masse cristalline blanche que M. Schunck appelle *acide érythrique*.

Par l'évaporation, l'eau mère de ces cristaux se troubla, prit une teinte brun foncé, et fournit à la fin une matière brune vis-

queuse de saveur douce et amère. Au bout de quelque temps, cette matière devint solide et cristalline.

Ce produit de décomposition de l'acide érythrique par l'eau bouillante est désigné par M. Schunck sous le nom de *picro-érythrine*. Pour le purifier, il doit être lavé avec un peu d'eau froide, puis dissous dans l'eau bouillante, et traité par le noir animal. La liqueur filtrée laisse après l'évaporation une matière jaunâtre qui devient bientôt cristalline et blanche. Après un lavage à l'eau froide, la picro-érythrine reste parfaitement blanche et pure.

Dans la liqueur brune obtenue en traitant par l'eau froide, la matière brune visqueuse, l'acétate de plomb a fait naître un abondant précipité brun grisâtre. Ce précipité, lavé avec de l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, a fourni une liqueur d'un jaune clair qui, par l'évaporation, devint insensiblement brune et déposa une matière d'un brun foncé insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et les alcalis. On obtint à la fin, pour résidu, une masse visqueuse amère et très-acide, qui ne présentait aucune trace de cristallisation même après un long repos. Cette matière, soluble dans l'alcool, était insoluble dans l'éther. Sa solution aqueuse était précipitée par la gélatine, l'eau de chaux, de baryte et l'acétate de cuivre ; l'acide sulfurique et le sel marin y produisent d'abord un trouble et bientôt un précipité. Cet acide était vraisemblablement une sorte de tanin.

On fit passer un courant d'hydrogène sulfuré en excès dans la liqueur séparée du précipité produit par l'acétate de plomb. L'alcool fit naître dans cette liqueur filtrée un léger précipité floconneux, tandis que l'eau de chaux ou de baryte et l'acide sulfurique restèrent sans action apparente. Le résidu de l'évaporation était un sirop brun clair qui se transforma bientôt en masse cristalline de saveur amère, constituant un mélange de picro-érythrine et d'orcine.

La matière brune visqueuse obtenue en évaporant l'eau mère de l'acide érythrique a fourni par la calcination une proportion considérable de sels consistant en sulfate de soude, chlorure de sodium, oxyde de fer et carbonate de magnésie, avec une trace de carbonate de chaux.

Après avoir été épuisé par l'eau bouillante, le lichen avait perdu sa teinte d'un blanc grisâtre et était devenu vert. Il fut alors desséché et traité par l'alcool bouillant. Ce dissolvant prit une teinte d'un vert émeraude foncée, et fut passé encore chaud à travers une

toile. Il abandonna par le refroidissement une matière verte floconneuse que l'on sépara au moyen d'un filtre.

Lavée avec l'alcool froid, cette matière n'a pas cédé sa couleur verte, qui est même devenue plus foncée par la dessiccation. C'est une sorte de matière grasse qui ne peut être fondue sans éprouver de décomposition. Chauffée sur une feuille de platine, elle fond en répandant une forte odeur de graisse brûlée, et finit par brûler sans laisser aucune cendre. Chauffée dans un tube fermé par un bout, elle fournit une matière volatile, huileuse, brune, qui se solidifie bientôt, mais sans devenir cristalline. En évaporant sa solution alcoolique, elle se sépare à l'état de masse verte amorphe, l'eau et l'acétate de plomb la précipitent également de cette solution. Elle est insoluble dans les acides hydrochlorique ou sulfurique étendus et bouillants. L'acide sulfurique concentré la dissout. L'acide nitrique bouillant, même étendu, détruit sa couleur verte et la fait passer au jaune. Traitée par l'acide nitrique concentré, elle se dissout et se décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses ; on voit bientôt nager à la surface du liquide des gouttes huileuses qui se concrètent par le refrodissement. Elles est très-peu soluble dans une lessive alcaline et insoluble dans l'ammoniaque. Après la séparation de cette matière graisseuse, le liquide, d'un vert foncé, donne par l'évaporation à siccité une masse verte, visqueuse, mélangée de grains jaunes cristallins. Traité par l'eau bouillante, ce résidu fournit de la picro-érythrine ; l'alcool froid en sépara la matière graisseuse verdâtre qui vient d'être décrite. La liqueur alcoolique présentait une réaction acide et contenait de l'acide roccellique et une matière grasse d'un vert foncé, très-fusible. Pour séparer l'acide roccellique, on ajouta une solution alcoolique d'acétate de plomb ; il se forma un précipité floconneux verdâtre qui fut séparé par le filtre et lavé avec l'alcool. Le roccellate de plomb, décomposé par l'acide nitrique abandonna l'acide roccellique coloré en vert ; on l'obtint finalement en aiguilles blanches après un lavage à l'eau, traitement par le noir animal après dissolution dans l'alcool, et cristallisation. Par l'addition de l'eau, la liqueur dans laquelle s'était fait le précipité de roccellate de plomb devint laiteuse et donna par l'ébullition des gouttes huileuses plus lourdes que l'eau. Cette espèce de graisse est aisément fusible à la température de l'eau bouillante. Sa couleur verte doit être attribuée sans doute à la chlorophylle, que l'on n'a pu réussir à séparer.

L'acide hydrochlorique bouillant et l'acide sulfurique étendu paraissent sans action sur la matière verte ; l'acide nitrique bouillant la fait passer au jaune, et la matière se dissout alors dans l'alcool, en lui communiquant une couleur jaune. Elle est soluble dans les alcalis ; les acides la précipitent de cette dissolution.

Après avoir été épuisé par l'eau et l'alcool, le lichen fut traité par une lessive alcaline bouillante. Dans la liqueur brune filtrée, l'acide hydrochlorique produisit un précipité floconneux d'un brun noir qui, après lavage à l'eau et dessiccation, se présenta sous forme de poudre brun clair. Il brûle sans laisser de cendres ; chauffé jusqu'à l'ébullition, dans une solution alcaline très-concentrée, il fournit un peu d'ammoniaque. Il est soluble dans les alcalis, mais insoluble dans l'alcool. La liqueur acide donne par l'évaporation une matière brune extractiforme semblable au tanin.

Le *roccella tinctoria* se réduit facilement en cendres d'un blanc grisâtre. Elles consistent en sulfate de soude, chlorure de sodium, oxyde de fer, alumine, carbonate de chaux et carbonate de magnésie.

M. Schunck fournit ensuite les détails suivants sur quelques-uns de ces produits.

Acide érythrique.

Ce corps intéressant, auquel le lichen doit ses propriétés colorantes, ne s'extrait que difficilement de la plante, parce que l'eau bouillante et l'alcool le décomposent également. Par la méthode qu'il a décrite, M. Schunck a extrait 60 grains d'acide érythrique de 1 livre de lichen. Préparé sans l'intervention des alcalis, l'acide érythrique est parfaitement blanc et sans saveur. Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; 1 partie d'acide se dissout dans 240 parties d'eau bouillante, et se sépare, par le refroidissement, soit en flocons, soit en poudre cristalline. Ses solutions possèdent une réaction acide ; par le refroidissement d'une solution alcoolique concentrée, il se dépose en aiguilles ou en masses striées composées de petits cristaux. L'eau le précipite à l'état de gelée de cette solution. Si l'on fait bouillir quelque temps la solution alcoolique, il se fait de l'éther érythrique ; l'addition de l'eau ne produit plus de précipité, mais l'éther érythrique cristallise peu à peu en aiguilles. Par une ébullition prolongée avec l'eau, l'acide érythrique se convertit en picro-érythrine ; chauffé sur une lame de platine, il fond et

brûle sans laisser de résidu ; chauffé dans un tube fermé par un bout, il donne une matière huileuse volatile qui cristallise bientôt : cette matière est de l'orcine. L'acide érythrique se dissout facilement dans la potasse caustique, l'eau de chaux, de baryte et les carbonates alcalins ; les acides le précipitent de nouveau à l'état de gelée, à moins que la solution alcaline n'ait été portée à l'ébullition ou abandonnée pendant longtemps. Si l'on fait bouillir la solution barytique, il se forme du carbonate de baryte, et les acides ne précipitent plus d'acide érythrique. En saturant l'excès de baryte par l'acide carbonique, la solution filtrée et évaporée fournit des cristaux prismatiques auxquels l'on reconnaît facilement tous les caractères de l'orcine ; leur saveur est très-sucrée ; ils sont volatils, sans résidu ; leur solution précipite l'acétate de plomb basique, réduit le chlorure d'or, donne une coloration rouge avec l'ammoniaque et des flocons rouges avec l'acide nitrique bouillant.

Sous l'influence des alcalis, l'acide érythrique se convertit, comme l'acide lécanorique, en orcine et acide carbonique. Une solution ammoniacale d'acide érythrique, exposée à l'air, devient bientôt d'un pourpre foncé. M. Schunck pense que cet acide fournit à lui seul les matières colorantes extraites du *roccella tinctoria*. Une solution alcoolique d'acide érythrique n'est pas précipitée par le nitrate d'argent ; mais l'addition du nitrate d'argent à la solution ammoniacale produit un précipité blanc qui devient noir par l'ébullition, et les parois du verre se recouvrent d'une couche miroitante d'argent métallique. Le chlorure d'or, ajouté à une solution alcoolique, n'éprouve pas de réduction, même par l'ébullition ; avec le perchlorure de fer, cette même solution prend une teinte pourpre foncée que l'ammoniaque fait passer au jaune, mais l'oxyde de fer n'est pas précipité, à moins qu'on ne fasse bouillir.

L'acide érythrique ne donne pas de précipité avec une solution alcoolique d'acétate de plomb neutre ; avec l'acétate basique, il se forme immédiatement un abondant précipité.

Plusieurs analyses de l'acide érythrique libre ou combiné avec l'oxyde de plomb ont fourni des résultats qui conduisent à la formule :

$C^{34}H^{15}O^{11} + 4HO$ acide érythrique libre.
$C^{34}H^{15}O^{11} + 4PbO$ sel de plomb.

La décomposition de l'acide érythrique par les alcalis s'explique aisément par l'équation suivante :

1 équivalent acide érythrique.....	$C^{34}H^{19}O^{15}$
+ 3 équivalents d'eau.....	$H^{3}O^{3}$
	$C^{34}H^{22}O^{18}$
— 2 équivalents acide carbonique.....	$C^{2}\ O^{4}$
2 équivalents orcine cristallisée.....	$C^{32}H^{22}O^{14}$

Éther érythrique.

Cet éther possède toutes les propriétés assignées à la pseudo-érythrine, et de plus, comme la composition de ces deux corps, ne diffère pas notablement, M. Schunck pense qu'ils sont identiques. On l'obtient en faisant agir l'alcool bouillant sur l'acide érythrique, et aussi facilement que l'éther lécanorique qui prend naissance, comme on sait, quand on met en contact l'alcool et l'acide lécanorique. L'éthérification est si rapide qu'il est presque impossible d'extraire l'acide érythrique du lichen au moyen de l'alcool bouillant; on n'obtient dans ce cas que de l'éther érythrique. Cet éther et l'éther lécanorique se rapprochent tellement par leurs propriétés et même par leur composition, qu'il est facile de prendre l'un pour l'autre. Sa saveur est d'abord nulle, mais elle devient bientôt brûlante; il est soluble dans l'eau bouillante; si la solution est sursaturée, l'on aperçoit des gouttes huileuses qui tombent au fond de la liqueur. Par le refroidissement, la solution devient laiteuse, et la plus grande partie de l'éther cristallise, soit en aiguilles, soit en plaques. Il est facilement soluble dans l'alcool et l'éther. La solution alcoolique, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux primastiques. Chauffé dans un tube, il fond et se volatilise presque complétement; la vapeur condensée dans les parties froides du tube cristallise presque aussitôt. Il se dissout dans les alcalis caustiques ou carbonatés et dans l'eau de chaux et de baryte. Les acides le précipitent de ces dissolutions, à moins qu'elles n'aient été portées à l'ébullition. Il réduit le nitrate d'argent à l'aide de la chaleur et de l'ammoniaque; mais le chlorure d'or est réduit sans addition d'alcali. Il donne un précipité avec l'acétate de plomb basique, tandis qu'on n'observe pas de réaction avec l'acétate neutre. Dissous dans la potasse caustique, l'éther érythrique a fourni par la distillation de l'alcool facile à reconnaître; le liquide non volatil resté dans la cornue contenait de l'orcine. Au contact des alcalis, l'éther éry-

thrique fournit ainsi les mêmes produits de décomposition que l'éther lécanorique.

L'éther érythrique a pour formule :

$$C^{34}H^{15}O^{11}, 3HO + C^{4}H^{5}O.$$

Picro-érythrine.

Cette substance se forme toutes les fois que l'on traite l'acide érythrique par l'eau bouillante ; au bout de quelques instants la solution devient amère, et ne dépose plus d'acide érythrique par le refroidissement. En évaporant, l'on obtient une matière visqueuse, brune, de saveur douce et amère ; cette masse devient bientôt cristalline, et en la traitant par l'eau froide, on obtient la picro-érythrine blanche et tout à fait pure. Quand on épuise directement le lichen par l'eau bouillante, on obtient plus de picro-érythrine que d'acide érythrique. Si l'on opère avec l'alcool bouillant, on retrouve encore dans l'extrait une proportion considérable de picro-érythrine.

La picro-érythrine possède une saveur fortement amère, mais pas désagréable. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; sa solubilité dans l'éther la distingue de l'amarythrine et de la télérythrine de M. Kane, toutes deux insolubles dans ce véhicule. L'eau chaude la dissout beaucoup plus facilement que l'eau froide, et cependant elle ne se dépose pas par le refroidissement d'une solution bouillante. Par l'évaporation d'une solution aqueuse ou alcoolique, elle s'obtient en masse cristalline blanche, mais jamais en cristaux bien définis ; elle rougit faiblement le papier de tournesol. Elle n'éprouve aucun changement par une ébullition prolongée avec l'eau, et ne forme pas de combinaison avec l'alcool. Chauffée sur une lame de platine, elle fond en un liquide jaunâtre, se décompose et brûle avec une flamme brillante sans laisser de cendres ; chauffée dans un tube, elle donne de l'orcine qui se sublime. L'acide nitrique bouillant la décompose avec dégagement de vapeurs nitreuses ; l'acide sulfurique la dissout, et si l'on chauffe, la décomposition s'effectue et il se dégage de l'acide sulfureux. La picro-érythrine se dissout dans les alcalis caustiques et dans l'eau de chaux ou de baryte froide. La solution barytique portée à l'ébullition dépose immédiatement du carbonate de baryte et ne contient plus que de l'orcine. Ces solutions alcalines deviennent rapidement rouges au contact de

l'air. L'acétate de plomb basique détermine dans la solution aqueuse un abondant précipité ; l'acétate neutre reste sans action ; avec le perchlorure de fer, elle donne une coloration d'un rouge pourpre éclatant ; l'ammoniaque détruit cette couleur et précipite aussitôt l'oxyde de fer. Elle est sans action sur le nitrate d'argent, même en faisant bouillir ; si l'on ajoute de l'ammoniaque, il se forme un précipité, et par l'ébullition l'argent réduit se dépose sous forme de miroir contre les parois du verre. Le chlorure d'or bouillant est réduit lentement, l'or se dépose en écailles métalliques ; en ajoutant de la potasse caustique la réduction s'effectue instantanément, et l'or est séparé à l'état de poudre noire. La picro-érythrine n'est pas précipitée par une solution de gélatine. Sa composition se représente exactement par :

$$C^{34}H^{24}O^{20}$$

Pour passer à l'état de picro-érythrine, l'acide érythrique s'empare de 5 équivalents d'eau :

$$C^{34}H^{19}O^{15} + 5HO = C^{34}H^{24}O^{20}$$

La combinaison plombique de la picro-érythrine a pour formule :

$$C^{34}H^{24}O^{20}, 8PbO$$

Acide roccellique.

Quand on épuise le lichen par l'ammoniaque froide, la solution jaune contient les acides érythrique et roccellique, que l'on arrive à séparer par différents moyens. Le chlorure de calcium peut former dans la liqueur un précipité de roccellate de chaux, ou bien on traite par l'eau bouillante, le mélange des deux acides précipités en saturant la solution ammoniacale par l'acide hydrochlorique ; l'acide érythrique se dissout, et l'acide roccellique reste insoluble. Cependant l'acide roccellique obtenu par cette méthode n'est pas aussi pur que lorsqu'on met en usage le traitement alcoolique ; l'ammoniaque extrait de la plante une matière brune, dont il est extrêmement difficile de dégager l'acide. M. Schunck donne ainsi la préférence au mode de préparation décrit plus haut.

L'acide roccellique est une espèce d'acide gras déjà découvert par M. Heeren dans le *roccella tinctoria*. Il est insoluble dans l'eau, mais

facilement soluble dans l'alcool et l'éther. Il cristallise, par le refroidissement d'une solution alcoolique concentrée et bouillante, sous forme de petites aiguilles blanches et brillantes. Par l'évaporation spontanée de la solution alcoolique, les cristaux sont plus gros et mieux définis. Ces solutions rougissent fortement le papier de tournesol. Chauffé sur une lame de platine, il fond en un liquide transparent qui se prend en masse cristalline en refroidissant. Si l'on continue l'action de la chaleur, il se décompose, répand une odeur de graisse et brûle avec une flamme brillante sans laisser de cendres. Chauffé dans un tube fermé par un bout, il fond et se volatilise presque complétement; la matière huileuse, sublimée se convertit bientôt en masse cristalline; cependant sublimée de nouveau, elle resterait liquide. L'acide roccellique est insoluble dans les acides minéraux étendus, mais il est soluble dans les alcalis. Mis en contact avec de la potasse caustique, il se gonfle et donne une masse gélatineuse, insoluble dans une lessive alcaline, mais soluble dans l'eau. La solution bouillante écume comme l'eau de savon ; les acides en précipitent l'acide roccellique en flocons. Par l'évaporation on obtient une masse cristalline et savonneuse. L'ammoniaque agit comme la potasse. Il se dissout également dans les carbonates alcalins et en dégage l'acide carbonique par l'ébullition ; mais il est insoluble dans l'eau de chaux ou de baryte. La solution ammoniacale donne avec les chlorures de barium et de calcium des précipités floconneux de roccellates de baryte et de chaux.

La solution de l'acide roccellique dans l'alcool est précipitée par une solution alcoolique d'acétate de plomb, mais nullement par le nitrate d'argent. La solution ammoniacale donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc gélatineux qui devient brun par l'ébullition, sans arriver cependant à une réduction complète. Une solution alcoolique d'acide roccellique ne réduit pas le chlorure d'or bouillant.

L'acide roccellique a pour formule :

$$C^{24}H^{23}O^{6} = C^{24}H^{22}O^{5}, HO$$

Le sel de plomb est biatomique :

$$C^{24}H^{22}O^{5}, 2PbO.$$

385. — Analyse de l'écorce intérieure verte du sureau; par M. Kramer (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 339).

Voici l'énumération des principes que l'auteur signale dans la partie moyenne verte de l'écorce de sureau, dont on a fait autrefois usage en médecine comme drastique.

Acide viburnique.....	Volatils et obtenus par distillation.
Traces d'huile essentielle.	
Résine neutre, indifférente....	Contenues dans l'extrait éthéré.
Matière grasse acide contenant du soufre.....	
Cire végétale.....	
Chlorophylle.....	
Tanin.....	Extrait alcoolique.
Sucre de raisin.....	
Albumine végétale.....	Extrait aqueux.
Gomme.....	
Matière extractive.....	
Fécule.....	
Pectine.....	
Malates de potasse et de chaux.	
Sulfates de potasse et de chaux.	
Chlorure de potassium.	
Phosphates de chaux et de magnésie.	
Fer et silice.	

386. — Analyse de l'écorce de la racine du laurus sassafras; par M. Reinsch (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 180, et *Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 339).

L'auteur trouve sur 1000 parties d'écorces de racine :

90	d'eau.	
8	huile essentielle pesante.....	Contenues dans l'extrait éthéré.
	huile essentielle légère.....	
	matière analogue au camphre..	
8	matière grasse.....	
50	résine balsamique et cire.....	
92	sassafride.....	Extrait fait par l'alcool concentré.
58	tanin.....	
306		

306 *Report.*
68 sassafride, tanin et gomme, extraits par l'alcool faible.
6 albumine soluble..... } Extraites par l'eau froide.
30 gomme, mat. color. rouge et sels. }
54 { fécule, mat. color. rouge brun. } Extraits par l'eau bouillante.
{ tanin, sels..... }
289 fécule, tanin, etc., dissous par une solution de potasse caustique.
247 fibre végétale.

1000

Des deux huiles essentielles, la plus légère est la plus volatile, et possède l'odeur forte de sassafras ; l'huile pesante possède une odeur camphrée et de fenouil; sa saveur est brûlante et aromatique.

La *sassafride* est peu soluble dans l'eau froide et dans l'éther. L'alcool faible bouillant la dissout et la laisse déposer en grains cristallins d'un jaune brun.

Soumise à la distillation, elle fond, dégage ensuite des vapeurs blanches, qui se condensent en une poudre blanchâtre, accompagnée d'un liquide qui précipite les sels ferriques en bleu verdâtre.

Il reste un charbon difficile à incinérer.

L'acide nitrique produit avec la sassafride de l'acide oxalique et une assez grande quantité d'un corps huileux.

La sassafride se comporte comme un acide faible, se rapprochant par ses propriétés de l'acide tannique.

387.—Recherches sur la pomme de terre malade; par M. G. Kemp (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 65).

L'auteur fournit quelques résultats analytiques très-incomplets sur les proportions relatives de matières organiques et inorganiques contenues dans une pomme de terre qui présentait en même temps une partie saine et une partie malade, tout à fait désorganisée et réduite en masse noire, pultacée.

La partie saine contient :

Matière organique.....	95,75	95,86
Matière inorganique.....	4,25	4,14
	100,00	100,00

La partie malade contient :

Matière organique....	94,22	94,45	94,29
Matière inorganique..	5,78	5,55	5,71
	100,00	100,00	100,00

L'analyse élémentaire de la pomme de terre malade a donné :

Carbone.....	42,09	41,73	41,99
Hydrogène.....	7,02	6,56	7,02
Azote.....	1,23	1,23	1,23
Oxygène.....	43,98	44,80	44,08
Cendres.....	5,68	5,68	5,68
	100,00	100,00	100,00

M. Kemp n'a pas jugé nécessaire d'analyser de même la partie saine de la pomme de terre examinée par lui, et il croit pouvoir rapprocher ses nombres de ceux trouvés par M. Boussingault pour la pomme de terre saine d'une récolte et d'un pays bien différents.

Carbone.....	44,1
Hydrogène.....	5,8
Azote.....	1,2
Oxygène.....	43,9
Cendres.....	5,0
	100,0

388. — Analyse de deux espèces d'épiphytes ; par M. John Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 420).

Commelina Skinneri. 353,05 grains de jeunes pousses de cette plante contiennent suivant l'auteur :

	Grains.
Eau.....	281,14
Matière organique.	64,77
	345,91

Report...	345,91			
			Grains.	Grains.
Cendres.....	7,14	Solubles dans l'eau.	3,05	Acide sulfurique. 0,92
				Potasse..... 0,24
				Soude..... 0,94
				Chlore..... 0,95
		Insolubles dans l'eau.	4,22	Silice..... 0,60
				Peroxyde de fer.. 0,22
				Alumine..... 0,44
				Carbon. de chaux. 2,90
Plante entière....	353,05		7,27	

On trouve que 100 parties de cette plante contiennent :

Eau.....	79,64
Matière organique.....	18,34
Cendres.....	2,02
	100,00

La composition des sels se représente ainsi pour 100 parties :

Sels solubles.....	42,72	.....	42,72
Sels insolubles.....	59,10	Silice.....	8,43
		Peroxyde de fer.....	3,08
		Alumine ou phosphate d'alumine.....	6,16
		Carbonate de chaux....	40,62
	101,82		101,01

Le *Vanilla planifolia* a pour composition :

Eau.....	89,06
Matière organique.....	9,84
Cendres.....	1,10
	100,00

Les cendres ont la même composition que celle de l'espèce précédente. Elles ne renferment pas d'alumine, et contiennent une quantité sensible d'acide phosphorique. L'auteur pense que la présence de l'alumine dans l'analyse précédente est accidentelle.

389. — Mémoire sur la composition et la structure de plusieurs organismes des plantes ; par MM. de Mirbel et Payen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 560).

Ces travaux s'appuient sur des analyses chimiques nombreuses, et qui ne peuvent manquer d'être d'un grand intérêt, mais jusqu'ici les détails n'ont pas été publiés, et les résultats généraux de composition organique sont seulement indiqués au milieu de considérations de physiologie végétale. Nous attendrons la publication complète pour extraire la partie chimique et en composer un ensemble de données analytiques, qui puissent s'ajouter à celles que la Chimie a déjà enregistrées.

390. — Recherches chimico-physiologiques sur le tissu cellulaire des plantes ; par M. Harting (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 329).

On doit à M. Harting la découverte de la coloration bleue, que prend le ligneux lorsqu'on le traite par un mélange de teinture d'iode et d'acide sulfurique, composé de 1 partie d'eau pour 3 ou 4 parties d'acide concentré : coloration qu'il ne faut pas confondre avec celle de l'amidon, car le ligneux ne se colore jamais par l'iode seul, et lorsqu'on a fait réagir sur lui la teinture d'iode et l'acide sulfurique, soit successivement, soit simultanément, la combinaison bleue est détruite par l'eau qui laisse la cellulose intacte.

Après avoir observé ces réactions délicates, M. Harting étudie aujourd'hui les réactifs et le microscope en main, le développement du tissu cellulaire des plantes et la constitution des cellules organiques. Ce travail appartient aux recherches de physiologie végétale, et l'on ne saurait donner une idée des faits chimiques, que l'auteur constate d'ailleurs avec un soin extrême, sans morceler et défigurer l'œuvre entière.

391. — De l'influence des fucoïdes sur les formations géologiques ; du métamorphisme en général et en particulier de la métamorphose du schiste alumineux de Scandinavie ; par M. Forchhammer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 385).

L'analyse chimique des fucus qui croissent sur le bord de la mer a servi de point de départ à ce travail. M. Forchhammer ne s'est point arrêté à une énumération stérile des principes contenus dans quelques échantillons. Après avoir fait provision des espèces les plus

diverses, il en a complétement analysé dix-neuf : œuvre chimique déjà considérable qu'il accompagne d'une savante dissertation géologique. Mais ici l'expérience vient encore au secours de M. Forchhammer, qui démontre par des réactions et des transformations directes, le fondement de ses principales vues sur le métamorphisme; en laissant de côté cette seconde partie de son travail, qui a tout le caractère d'une étude géologique approfondie, nous nous attacherons à donner une exposition complète de la première.

La désagrégation du sol par l'eau des pluies et par le courant des fleuves met sans cesse en mouvement des matériaux solubles et insolubles. Les immenses dépôts de sable et d'argile dont les géologues ont noté assez soigneusement la formation nous représentent les substances insolubles. Mais que deviennent les principes dissous et versés dans la mer ? Le sulfate de chaux enlevé aux bancs de chaux sulfatée, le carbonate et le silicate de potasse fournis par la destruction lente des feldspaths, sont-ils concentrés sans cesse dans les eaux de l'Océan, ou bien obéissent-ils à la loi de rotation qui s'observe dans es principes constituants des êtres organiques ? Telle est la question que M. Forchhammer se pose en commençant son travail, et l'analyse chimique lui fournit une solution simple.

Tandis que la chaux s'accumule et produit sous forme de polypiers énormes des îles entières, la végétation marine s'empare de l'acide sulfurique, de la potasse ; et ces principes ainsi condensés dans les fucus peuvent reporter au loin, par leurs cendres ou par les produits de leur décomposition spontanée, des engrais d'une richesse reconnue.

Voici d'ailleurs comment M. Forchhammer s'exprime sur ce sujet : « C'est à peine si un naturaliste a essayé d'expliquer ce que deviennent ces énormes quantités de substances solubles que l'eau de pluie dissout sur la terre ferme et ramène finalement à la mer. Parmi ces substances, les plus importantes sont l'acide sulfurique, provenant de la dissolution du sulfate de chaux, et le silicate de potasse qui devient soluble dans la décomposition du feldspath. Si l'on considère les masses d'argile qui proviennent de la décomposition du feldspath et si l'on songe qu'elles correspondent à une certaine quantité d'alcali et surtout de potasse, on se demande ce que sont devenues ces énormes quantités de substances alcalines dont nous ne retrouvons qu'une minime quantité dans l'eau de la mer.

« Il est évident qu'elles ont été de nouveau enlevées à l'Océan par une réaction quelconque pour avoir pu se déposer à l'état de com-

binaisons insolubles dans les couches qui se trouvent sur les côtes et au fond des mers. De pareilles alternatives de dissolution et de précipitation sont depuis longtemps connues des géologues, et ont souvent servi d'éléments précieux à l'explication des phénomènes géologiques. D'innombrables sources amènent à la mer de grandes quantités de chaux à l'état de bicarbonate et de sulfate, et cependant l'eau de mer ne contient que de petites quantités de sels de chaux; mais nous savons que les crustacés et les polypes coralligènes sont partout et constamment occupés à extraire cette chaux et à la déposer sous forme de couches calcaires solides. La cause de la présence d'une si petite quantité de chaux dans l'eau de la mer est analogue à celle qui nous explique pourquoi il y a si peu d'acide carbonique dans l'air.

« Il semble que c'est par une cause analogue que la potasse et l'acide sulfurique doivent disparaître constamment du sein des mers.

« La végétation marine considérée sous ce point de vue géologique n'a encore attiré que fort peu l'attention des savants, et tandis que les plantes terrestres jouent dans chaque système géologique un rôle fort important, toute la végétation de l'Océan est restée presque inaperçue, excepté peut-être pour les géologues qui se sont occupés des plantes fossiles. Cependant la masse des plantes analogues au fucus qui se produisent annuellement est excessivement considérable, et elles contiennent des proportions de cendres bien plus fortes que les plantes terrestres.

« Les varechs, par les substances minérales qu'ils contiennent, doivent nécessairement exercer une influence notable sur la formation et la métamorphose des couches de terrains qui se déposent. »

Après avoir indiqué que les plantes qu'il a examinées appartenaient à différentes familles des fucoïdes et provenaient de contrées fort diverses, ainsi qu'on en pourra juger plus en détail par le tableau même des résultats généraux que nous reproduisons, M. Forchhammer décrit la méthode analytique qu'il a suivie.

Les plantes sèches ont été incinérées aussi complétement que possible : les lavages à l'eau en ont séparé les parties solubles. La partie insoluble fut traitée par l'acide hydrochlorique qui laissa le sable intact, mélangé au carbone que la calcination n'avait pu atteindre.

Dans la première dissolution faite par l'eau seule, M. Forchhammer ajouta ordinairement de l'acide nitrique, quelquefois de l'acide hydrochlorique. Alors l'acide sulfurique fut précipité par un sel de

baryte, puis l'excès de baryte étant éliminé par l'acide sulfurique, la chaux fut précipitée par l'ammoniaque et l'oxalate d'ammoniaque. La magnésie dans les cas où elle existait, fut séparée par la baryte pure, et le précipité consistant en carbonate de baryte et en magnésie, fut traité par l'acide sulfurique. La magnésie du sulfate ainsi formé, fut alors dosée par le phosphate de soude et l'ammoniaque. La solution alcaline, qui, outre la soude et la potasse, contenait encore un excès de baryte, reçut du carbonate d'ammoniaque, puis de l'hydrochlorate.

Toute la baryte fut éliminée; en évaporant et chauffant ensuite jusqu'à expulsion complète du sel ammoniac, la potasse et la soude passèrent à l'état de chlorure, le bichlorure de platine permit de séparer les deux alcalis.

Quant à la partie des cendres insoluble dans l'eau et qui fut reprise par l'acide hydrochlorique, elle fournit le dosage d'une autre portion de la chaux et de l'acide phosphorique. La solution acide fut étendue et précipitée par l'ammoniaque. Le précipité fut évalué comme phosphate de chaux; M. Forchhammer fait remarquer néanmoins que ce précipité contient aussi de l'alumine, de l'oxyde de fer et de manganèse. Dans quelques cas, le manganèse fut dosé à part. Quant à la présence de l'acide phosphorique dans le précipité que détermine l'ammoniaque elle fut constatée directement. Ce précipité fut dissous dans l'acide hydrochlorique, et à la dissolution, on ajouta de l'alcool et de l'acide sulfurique : la chaux se précipita à l'état de sulfate et la liqueur alcoolique reçut un excès d'ammoniaque, puis du chlorure de magnésium et du sel ammoniac. Il se forma ainsi du phosphate ammoniaco-magnésien.

Voici maintenant le tableau dans lequel se trouvent consignés les résultats de l'analyse :

NOMS.	ORIGINE.	FAMILLES.	EN CENT PARTIES DE PLANTES SÈCHES. Poids total des cendres.	Acide sulfurique	Chlore.	Phosphate de chaux.	Chaux.	Magnésie.	Potasse.	Soude.	Sable, silice et oxyde de manganèse.
1. Conferva fracta marina	Hoffmansgave en Danemark	Confervaceæ. Confervoideæ	indét.	5,51	ind.	ind.	ind.	ind.	ind.	ind.	»
2. Ulva, sp.	Havane	Confervaceæ. Ulvaceæ	id.	3,87	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»
3. Caulerpa, sp.	Vera-Cruz	Confervaceæ. Siphoneæ	id.	5,06	id.	id.	id.	id.	id.	id.	»
4. Laminaria latifolia	Hoffmansgave	Phyceæ. Halyserideæ	13,62	1,45	2,41	1,47	0,95	0,78	2,68	1,66	Silice. 0,08
5. Laminaria digitata	Helgolande	id.	indét.	5,05	4,77	1,42	1,87	ind.	4,24	5,48	id. 0,11
6. Eklonia buccinalis	Cap de Bonne-Espérance	id.	14,27	1,89	0,13	0,78	2,76	0,73	2,67	2,39	id. 0,48
7. Padina pavonia	Indes occidentales	id.	34,75	4,46	ind.	3,93	23,54	ind.	ind.	ind.	Ox. de mang. (?) 8,19
8. Durvilea utilis	Chili	Phyceæ. Fucaceæ	indét.	4,04	3,85	0,91	2,51	0,17	2,46	5,62	»
9. Fucus vesiculosus	Taarbek, côte danoise du Sund	id.	indét.	2,86	0,23	1,05	2,35	1,19	0,98	1,05	Silice. 1,20
10. Id.	Groenland	id.	16,22	2,06	2,30	1,49	0,49	1,10	2,64	5,22	»
11. Halidrys siliquosa	Hoffmansgave	id.	15,65	3,44	2,84	ind.	ind.	ind.	ind.	ind.	»
12. Sargassum vulgare	Baie de Campêche	id.	22,58	3,61	4,28	0,81	4,03	1,09	5,00	5,82	»
13. Sargassum caccifer-um	Océan atlantique	id.	11,62	2,22	ind.	0,69	5,38	0,68	0,09	0,81	id. 0,19
14. Furcellaria fastigiata	Kattegate	Florideæ. Cryptonemeæ	18,92	5,85	id.	0,71	1,08	1,98	3,83	4,44	Oxyde de mang. 0,04
15. Chondrus crispus	id.	id.	20,61	8,50	id.	0,15	1,41	2,34	3,57	3,86	»
16. Chondrus plicatus	Hoffmansgave	id.	11,23	1,64	1,20	0,80	1,02	0,70	0,76	2,25	Sable. 2,77
17. Iridæa edulis	Hesseloe. Kattegate	id.	9,86	1,28	0,05	1,18	0,52	ind.	1,19	0,86	»
18. Polysiphonia elongata β. denudata	Hoffmansgave	Florideæ. Rhodomeleæ	17,10	4,63	1,34	0,48	0,47	2,32	3,43	2,02	Silice. 0,48
19. Delesseria sanguinea	Kattegate	Florideæ. Delessereæ	13,17	5,13	ind.	0,49	0,29	0,75	1,73	2,69	Sable et silice. 1,56

Il ressort de ces analyses, que les fucoïdes puisent dans l'eau de la mer une grande quantité d'acide sulfurique; il n'y en a jamais moins de 1,28 pour 100 du poids entier de la plante desséchée. Dans le *chondrus crispus*, il s'élève jusqu'à 8,50 pour 100, quantité extraordinairement forte quand on réfléchit aux énormes masses de fucoïdes qui croissent dans la mer. En général on peut admettre 4 centièmes d'acide sulfurique dans le fucus desséché; le terme moyen des dix-neuf analyses est 3,82 pour 100. Cet acide sulfurique est combiné avec de la potasse, de la soude et de la chaux, et par la décomposition de la plante il serait de nouveau dissous par l'Océan, s'il n'était pas exposé à une action dont il sera question plus loin.

La potasse est ensuite la partie la plus importante. On ne la trouve dans la mer qu'en très-petite quantité, mais c'est un élément essentiel dans la construction des fucoïdes qui en contiennent généralement 2,5 pour 100 de la plante séchée. Car la moyenne de quatorze analyses est de 2,52 pour 100.

Puis vient la magnésie dont les cendres offrent en général 1 pour 100 du poids des plantes sèches, quantité supérieure à celle de la chaux et qui peut être relativement plus forte qu'il ne semble d'après le tableau, attendu qu'une grande partie de la chaux doit provenir des nombreux crustacés et des coraux attachés à la plante. On trouve dans l'eau de la mer, de la magnésie en très-grande quantité; mais les crustacés et les coraux ne paraissent point l'assimiler, et comme les causes qui apportent cette magnésie à l'Océan sont constamment actives, il se pourrait bien qu'elle augmentât en quantité; cependant les fucoïdes en absorbent une partie et la déposent ensuite dans les couches qui contiennent les substances solides de l'herbe marine, en tant qu'elles sont insolubles dans l'eau.

On trouve toujours de l'acide phosphorique dans les cendres et probablement toujours allié à la chaux.

Le chlore varie beaucoup en quantité, et l'on ne peut douter que quelques-unes de ces plantes, au moins à certaines époques de l'année, n'en contiennent pas du tout; et dans les cas où l'on n'en trouve que des traces comme dans l'*eklonia buccinalis*, l'*iridœa edulis* et le *delesseria sanguinea*, ces traces proviennent, sans doute, des sels de la mer adhérents aux plantes desséchées. D'un autre côté, il est fort vraisemblable que le chlore réuni au sodium joue, à certaines époques, un grand rôle dans la vie des fucoïdes, bien qu'il en puisse parfois disparaître entièrement; il arrive de même que la pomme

de terre, au temps de sa floraison, contient une grande quantité de potasse qui diminue ensuite.

Cette constitution chimique des cendres des fucoïdes nous explique plusieurs phénomènes importants de la vie organique. On ne peut plus douter maintenant que la fertilité primitive du sol et aussi celle produite artificiellement par les engrais, ne dépendent des substances minérales qui jouent un rôle constant ou passager dans la vie des plantes. Parmi ces substances les acides sulfurique et phosphorique ainsi que la potasse, lors même qu'ils ne se rencontrent dans le sol que dans la plus petite quantité possible, sont absolument indispensables à la croissance de la plupart de nos plantes cultivées. Toutes ces substances sont incessamment retirées du sol par l'eau et poussées en dernier lieu à l'Océan, d'où les végétaux à leur tour les recueillent; et lorsque l'habitant des côtes reporte les herbes marines comme engrais sur son champ, il rend par là à la terre ce que les pluies lui ont enlevé.

On sait que d'innombrables petits crustacés, surtout de la famille des amphipodes, vivent sur les fucoïdes et sont logés par milliers dans les débris à demi pourris des plantes que la mer rejette. Ils y puisent sans doute les acides sulfurique et phosphorique, la chaux et la magnésie, car, d'après l'analyse de M. Forchhammer, les cendres des écailles de crabes consistent en sulfate et phosphate de chaux et de magnésie, et en une si petite quantité de carbonate de chaux, que cette dernière ne peut guère provenir que des crustacés qui se fixent sur les crabes. On sait d'autre part que les petits crustacés sont directement ou indirectement la principale nourriture des poissons et des cétacés, de façon que le phosphate de chaux que l'on trouve dans les os des grandes espèces animales de la mer, provient en premier lieu des herbes marines. Ainsi l'acide phosphorique avant d'arriver au règne animal est aussi dans l'Océan élaboré par les plantes.

Voici maintenant comment procède la décomposition naturelle des fucoïdes et en particulier celle du *fucus vesiculosus*.

Lorsqu'on l'abandonne pendant quelques jours à l'action de la chaleur et de l'humidité, il entre en décomposition et paraît subir une véritable fermentation alcoolique; il se dégage une quantité considérable d'acide carbonique et une substance volatile qui ne semble pas différer de l'alcool ordinaire. Après la fermentation commence la putréfaction, réaction chimique très-complexe pendant laquelle les sulfates sont transformés en sulfures. Quiconque a

observé les masses de fucus accumulées sur les côtes, a aussi dû remarquer l'odeur de l'hydrogène sulfuré qu'elles exhalent et que dégagent les sulfures alcalins sous l'influence combinée de l'air atmosphérique et de l'acide carbonique produit dans la fermentation de ces fucus.

Dans le voisinage de Copenhague, ce dégagement d'hydrogène sulfuré est quelquefois si considérable, que l'argenterie des maisons de campagne situées dans le voisinage de la côte en est constamment noircie.

Si les fucus, dans cet état de putréfaction, rencontrent de l'oxyde ferrique, la réaction est différente; le soufre des sulfures alcalins se combine par double décomposition avec le fer pour former la pyrite ou sulfure de fer, tandis que l'oxygène s'unit aux métaux alcalins et terreux.

On peut très-bien observer cette réaction sur la côte occidentale de l'île de Bornholm, dans la mer Baltique. Une source ferrugineuse se porte à la mer, dans une petite baie, dans laquelle une grande quantité de *fucus vesiculosus* se trouve constamment sur les rivages. Tous les cailloux du fond de la mer y sont recouverts d'une belle croûte métallique jaune de sulfure de fer qui reste inaltéré tant que les vagues le recouvrent, mais qui exposé à l'air se transforme bientôt en sulfate ferrique.

Il s'ensuit que partout où les fucus en putréfaction sont en contact avec de l'argile ferrugineuse, il se forme du sulfure de fer qui pénètre l'argile. Par l'action de l'air, il se forme du sulfate de fer qui lui-même donne naissance à du sulfate d'alumine, lorsqu'il n'y a point de calcaire en présence; dans ce dernier cas il se formerait peu à peu du sulfate de chaux.

La potasse qui s'est formée par la décomposition du sulfure potassique réagit à son tour sur l'argile (silicate d'alumine) et constitue avec elle une combinaison insoluble qui est probablement hydratée.

M. Forchhammer a soigneusement constaté ce fait important par des expériences directes, en faisant digérer du sulfure alcalin avec de l'argile ferrugineuse, mettant soigneusement l'argile à l'abri du contact de l'air (autant que cela était possible pour éviter la réoxydation du sulfure de fer) et l'analysant ensuite.

M. Forchhammer transporte ensuite le même ordre de réactions à l'étude des stratifications siluriques de la presqu'île de Scandinavie et

de l'île de Bornholm. Les parties les plus anciennes renferment d'abondantes couches de schistes alumineux dont il a analysé les cendres, et les résultats présentent, il faut le dire, une concordance remarquable avec le système de M. Forchhammer. Nous terminons en transcrivant cette double analyse,

	Schiste de Bornholm.		d'Opsloe.
Silice	59,86		65,44
Alumine	15,89		14,87
Chaux	0,99		0,15
Magnésie	1,68		1,34
Potasse avec un peu de soude	3,72		4,59
		Soude	0,48
Soufre	0,82		1,25
Fer	0,50		1,05
Charbon	8,65	Oxyde de fer	0,75
Eau	6,90		
	99,01		89,92
Indéterminés	Oxygène. Azote. Acide phosphorique.		Charbon. Eau. Oxygène. Azote. Acide phosphorique.

392.—Sur la nature du ferment; par M. Ludersdorff (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 408). — **Même sujet;** par M. Schubert (*ibid.*, t. LXIX, p. 157). — **Fermentation par les corps poreux;** par M. Berzelius (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie, 7e année*, p. 418).

La nature du ferment soulève encore aujourd'hui bien des théories, et les faits comme les esprits vont de l'une à l'autre hypothèse; l'histoire de la fermentation se remplit ainsi de détails nécessairement curieux; mais les phénomènes qui lui sont propres ne se classent encore ni du point de vue chimique ni du point de vue de l'histoire naturelle.

Une communication de M. Brendecke qui nous est parvenue par le rapport annuel de M. Berzelius (6e année, p. 432), portait à conclure en faveur des idées purement mécaniques, et assimilait la fermentation aux actions de contact les plus franches. Il arrivait en effet à faire

fermenter le sucre au moyen des corps les plus inertes, le charbon en poudre, la mousse de platine, le soufre. Il suffisait d'ajouter à la solution de sucre du bitartrate d'ammoniaque et de se placer ensuite dans les conditions favorables à la fermentation alcoolique pour en obtenir tous les résultats. La note de M. Ludersdorff et celle de M. Schubert sont consacrées à la discussion de cette découverte : ils montrent les analogies de ce ferment mécanique avec le ferment acétique qui se retrouve dans toute espèce de corps spongieux minéral, comme la mousse de platine, organique comme les copeaux de hêtre, ou même organisé et vivant comme la *mère* de vinaigre. M. Ludersdorff croit trouver un appui à cette théorie catalytique de la fermentation, en répétant l'expérience bien connue qui consiste à triturer les globules de ferment, et à leur ôter ainsi leur activité : expérience, il faut le dire, dont s'accommodent très-bien toutes les hypothèses. Mais voici une objection bien grave que vient de faire M. Berzelius. Il a répété les expériences de M. Brendecke, et entre des mains si habiles, les résultats ont été entièrement négatifs : M. Berzelius n'a pu obtenir la moindre fermentation alcoolique ni avec le charbon ni avec le noir de platine de H. Davy.

393. — De la fermentation lente du vin; par M. SCHUBERT (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 45). — **De la fermentation du vin dans des vases ouverts;** par M. CRASSO (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, pag. 67).

Ces deux articles renferment le relevé d'expériences faites en vue d'appliquer à la fabrication du vin les idées que M. Liebig professe sur les deux modes de fermentation de la bière. Mais jusqu'ici les résultats obtenus par M. Schubert et même par M. Crasso, sont loin de pouvoir être de quelque utilité à la pratique.

394. — Etudes sur les principaux cépages de la basse Bourgogne; par M. BOUCHARDAT (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 129). — **Observations hygiéniques sur les boissons alcooliques et les principaux vins de la ville de Paris;** par le même (*ibid.*, t. XXVI, p. 146). — **Notice sur la vinification dans les grands crus de la Côte-d'Or;** par M. de VERGNETTE-LAMOTTE (*ibid.*, t. XXVII, p. 174). — **Des effets de l'introduction du sucre dans les vins;** par M. MOLLERAT (*ibid.*, t. XXVII, p. 198).

C'est à un précis de vinification que doivent revenir ces divers

articles. Aussi les signalons-nous pour l'usage des agriculteurs vinicoles plutôt que pour celui des chimistes.

395.—Note sur la fermentation visqueuse de la bière; par M. Calvert (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 92).

L'auteur attribue une influence bien remarquable à la présence d'une quantité minime d'acide sulfurique, sur la marche de la fermentation. Cet acide y introduit, suivant des expériences que nous allons rapporter, un ralentissement notable, et la lenteur du mouvement fermentescible, serait elle-même, selon M. Calvert, un caractère propre aux fermentations visqueuse, lactique et butyrique. Voici d'ailleurs comment il expose ce fait curieux.

M. Berzelius admet que 1 millième d'acide sulfurique arrête la fermentation; M. Calvert a vu qu'il suffisait de 1 quinze-millième à 1 seize-millième pour produire cet effet, et que la fermentation ne commençait à avoir lieu que lorsque la dose d'acide était réduite à 1 vingt-cinq-millième; à mesure que la quantité d'acide sulfurique diminue, la fermentation devient de plus en plus rapide, mais quelle que soit la dose de cet acide, il influe toujours, car 1 quatre-vingt-millième (dose introduite par le sirop de fécule dans le moût de bière que l'auteur a examiné) ralentit encore la fermentation de moitié environ, c'est-à-dire que la quantité d'acide carbonique produite dans un temps donné, est la moitié de celle produite par la fermentation normale dans le même temps. Voici comment fut conduite l'expérience : on mit dans un flacon :

Moût de bière.	Acide sulfurique monohydraté.	Ferment.	Sirop de sucre.
500cc	$\frac{1}{75000}$	10	0
500	0	id.	id.
500	$\frac{1}{75000}$	id.	40cc
500	0	id.	id.

Les liqueurs normales ont fourni environ 1000 centimètres cubes d'acide carbonique en douze heures, à la température de 18 degrés, tandis que celles qui renfermaient 1/75000 d'acide sulfurique, n'ont donné que 500. Un fait remarquable c'est que, pour les liqueurs normales, la fermentation était achevée après quarante-huit heures, tandis que dans celles qui renfermaient de l'acide sulfurique, la fermentation n'était pas terminée au bout de huit jours.

On voit, d'après ces observations, que l'acide sulfurique a non-seulement la propriété d'entraver la fermentation, mais encore de créer cette fermentation lente, qui, généralement, a pour résultat de produire la fermentation visqueuse. Afin d'être sûr que ces faits ne tenaient point au moût de bière, M. Calvert a répété les mêmes séries d'expériences, en remplaçant le moût de bière par de l'eau. Les mêmes effets ayant été obtenus, il a dû conclure que le moût n'exerçait aucune influence. Ayant découvert les causes qui amenaient la viscosité de la bière, son attention s'est portée sur les moyens de les combattre. D'après des expériences que l'auteur croit inutile de rapporter, il a acquis la conviction qu'on combattrait cette maladie avec avantage en augmentant la dose d'orge et de houblon, et surtout en ajoutant plus de ferment que le fabricant n'a l'habitude d'en mettre ; enfin, en mettant le sirop de fécule avant le bouillon, au lieu de l'ajouter après cette opération. Ces modifications ont pour but de rendre, d'une part, la fermentation plus active ; de l'autre, de détruire l'acidité du sirop en facilitant la combinaison de l'acide sulfurique avec les bases calcaires qui se trouvent dans le moût de bière.

396.— Analyse de deux bières anglaises ; par M. L. Hoffmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 126). — **Examen chimique de diverses bières ;** par M. Bley (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 146).

La méthode analytique n'a rien offert de particulier : l'acide carbonique chassé par l'ébullition a été reçu dans l'eau de chaux ou de baryte ; l'alcool a été retiré par distillation, et le résidu désigné sous le nom d'extrait de malt, a fourni la somme des matériaux organiques et inorganiques non volatils.

Le tableau qui suit fait juger de l'énorme variabilité des bières qui se consomment :

	Acide acétique.	Acide carbonique p. 100.	Alcool.	Extrait de malt.
Ale de Boston. Poids spécifique, 1,0469 à 12°	»	0,0389	6,622	14,9674
Pâle ale. Poids spécifique, 1,0088 à 11°	»	0,0667	5,5700	4,6210
Bière brune de Bernbourg entrée en décomposition. Poids spécifique, 1,0205	0,00075	0,1300	2,6600	8,500
Même bière. Poids spécifique, 1,028.	0,0068	0,1500	3,6600	7,750
Bière de conserve; la même. Poids spécifique, 1,0202	0,00105	0,1550	6,5550	7,200
Bière brune des brasseries. Poids spécifique, 1,0201	0,0140	0,150	0,950	6,000
Bière blanche, dite *gose*. Poids spécifique, 1,0200	0,0050	0,108	5,000	4,305
Bière blanche, dite Broihan de Peissen. Poids spécifique, 1,015	0,0055	0,076	5,000	4,410
Véritable bière bavaroise de conserve. Poids spécifique, 1,005	0,00108	0,1400	8,330	6,430
Bière bavaroise de Ballenstaedt de conserve. Poids spécifique, 1,0055.	0,0052	0,119	9,500	5,460
La même. Poids spécifique, 1,010	0,0078	0,130	6,330	9,630

On voit encore que le poids spécifique ne peut nullement servir de contrôle certain.

397. — Recherches sur la composition chimique des vins du département de la Haute-Garonne; par M. Filhol (*Journal de Chimie médicale*, série, vol. II, p. 251).

Ces vins ont été tous récoltés dans le département de la Haute-Garonne.

M. Filhol donne d'abord un tableau des densités :

Vins de	Années de la récolte.	Densité à 15°.
Villandrie	1841	0,992
Id.	1844	0,993
Villemur	id.	0,991
Fronton	id.	0,995

Vins de	Années de la récolte.	Densité à 15°.
Lardène	id.	0,993
Cornebarien	id.	0,994
Leguevin	id.	0,992
Portet	id.	0,995
Saint-Gaudens	id.	0,996
Id.	1842	0,993
Id.	id.	0,996
Id.	id.	0,997
Martres	1843	0,991
Verfeil	1844	0,994
Grenade	id.	0,993
Lévignac	id.	0,992
Avignonet	id.	0,992
Revel	id.	0,994
Id.	id.	0,994
Id.	id.	0,995
Merville	id.	0,998
Id.	1841	0,996

Couleur des vins.

M. Filhol s'est servi du colorimètre à double lunette de Collardeau.

Le vin qui lui a servi d'unité de comparaison était du vin de Villandrie.

Tableau représentant l'intensité de la coloration des vins en 1844.

Villandrie	1,
Villemur	1,02
Lardène	1,01
Fronton	1,00
Lévignac	0,87
Cugnaux	0,77
Grenade	0,71
Portet	0,70
Montastruc	0,64
Blagnac	0,63
Leguevin	0,60

Revel	0,56
Id	0,38
Id	0,38
Verfeil	0,37
Carbonne	0,31
Avignonet	0,28
Caraman	0,23
Villefranche	0,21
Vieille-Toulouse	0,21
Saint-Gaudens	0,21

Recherches sur la matière colorante.

M. Filhol ajoute aux indications déjà connues sur la matière colorante des vins celle qui suit :

Si l'on verse dans une petite quantité d'un vin naturel quelconque un peu d'ammoniaque (il en faut assez pour que l'odeur s'en fasse légèrement sentir après le mélange), qu'on y ajoute alors quelques gouttes d'une solution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque et qu'on jette le tout sur un filtre, le liquide qui passe à travers ce dernier présente une couleur verte sans mélange de bleu ni de rouge. Si le vin renfermait une matière colorante étrangère, le liquide filtré présenterait une nuance bleu de rouge ou de violet caractérisé.

Ce procédé, qui permet de reconnaître l'existence d'une matière colorante ajoutée au vin, ne peut cependant pas faire connaître la nature de cette dernière. On peut, après l'avoir employé, chercher à reconnaître la nature de la matière colorante étrangère par les procédés ordinaires.

Les matières colorantes qui ont servi aux essais de M. Filhol, et qu'il avait à dessein mêlées à des vins naturels, sont les suivantes :

Sucs de mûres, de baies d'hièble, de sureau, de troëne, teinture de tournesol, infusion de campêche, de bois de Brésil, de fleurs de coquelicot.

Détermination de l'alcool. — L'emploi du petit alambic de M. Gay-Lussac a donné des résultats très-satisfaisants : M. Filhol fait remarquer qu'on distille avec l'alcool des quantités notables d'acide acétique ; mais leur proportion n'affecte pas la densité.

Arrondissement de Toulouse.

Vins de	Années de la récolte.	Alcool à 15°.
Villandrie.....	1842	12,58
Id.....	1844	11,10
Fronton rouge....	1842	12,03
Id. blanc....	id.	11,25
Villemur.....	1844	12,33
Grenade.....	id.	10,33
Id.....	id.	10,37
Merville.....	1841	10,60
Id.....	1844	10,65
Saint-Paul.....	id.	10,30
Lévignac.....	id.	10,33
Montastruc.....	id.	10,10
Verfeil.....	id.	9,13
Vieille-Toulouse..	id.	8,14
Portet.....	1843	10,00
Id.....	1844	9,40
Cornebarieu.....	id.	10,00
Lardène.....	id.	8,80
Id.....	id.	8,66
Blagnac.....	id.	9,50
Leguevin.....	id.	10,66

Arrondissement de Muret.

Martres.....	1843	11,16
Carbonne.....	1844	8,70
Id.....	id.	10,25

Arrondissement de Saint-Gaudens.

Saint-Gaudens....	1842	10,10
Id.....	id.	10,00
Id.....	id.	8,66
Id.....	1844	8,60

Arrondissement de Villefranche.

Caraman.....	1844	8,50
Villefranche.....	id.	7,60

Vins de	Années de la récolte.	Alcool à 15°.
Avignonet.	1833	10,34
Revel.	1844	8,63
Id.	id.	8,35
Id.	id.	8,25

On peut déduire de ces résultats que la quantité d'alcool que contiennent en moyenne les vins du département de la Haute-Garonne est de 10 pour 100. On peut aussi en déduire que l'arrondissement de Toulouse est celui qui fournit les vins les plus généreux.

Détermination de la quantité de tartre.

La quantité de tartre renfermée dans chaque vin a été déterminée par le procédé le plus ordinairement employé : 500 grammes de vin étaient évaporés en consistance d'extrait ; ce dernier était lavé avec de l'alcool à 80 degrés centésimaux ; le résidu insoluble était incinéré dans un petit creuset de platine ; la cendre épuisée par l'eau bouillante fournissait une solution qui était filtrée et saturée ensuite par l'acide azotique pur et étendu d'eau ; l'acide était versé dans la solution à l'aide d'une burette divisée en centimètres cubes ; le nombre de centimètres cubes de liqueur employée pour la saturation servait à calculer la quantité de crème de tartre ; chaque centimètre cube de la liqueur nitrique dont on se servait représentait 83 milligrammes de crème de tartre cristallisée. La liqueur acide avait été titrée de la manière suivante :

5 grammes de crème de tartre cristallisée bien pure avaient été incinérés dans un creuset de platine ; la cendre dissoute dans l'eau fut saturée par l'acide étendu ; la solution alcaline ayant exigé pour la saturation 60 centimètres cubes de liqueur acide, on voit que 1 gramme en eût exigé 12, et que chaque centimètre cube de liqueur représentait $\frac{1}{12}$ de gramme de crème de tartre cristallisé ou 0,083.

Détermination des autres matières salines. — Sels solubles dans l'eau.

La solution qui avait servi à doser le tartre renfermait les sels insolubles dans l'alcool et solubles dans l'eau ; additionnée d'un petit excès d'acide azotique, elle était mêlée avec une solution d'azotate de baryte ; le précipité blanc qui se formait, lavé, séché à l'étuve et pesé avec soin, servait à déterminer la quantité d'acide sulfurique

provenant des sulfates solubles. L'excès de baryte que renfermait la liqueur était précipité par une quantité suffisante d'acide sulfurique étendu. Le liquide filtré de nouveau donnait, avec l'ammoniaque, un léger précipité de phosphate de chaux qui était recueilli sur un filtre pour être réuni à celui dont il sera question plus bas.

M. Filhol a trouvé dans toutes ses analyses une petite quantité de phosphate de chaux au nombre des produits solubles dans l'eau.

Sels solubles dans l'alcool.

La portion d'extrait de vin que l'alcool avait dissoute était incinérée, la cendre reprise par l'eau fournissait une solution qui était filtrée et additionnée ensuite d'azotate d'argent; le précipité, lavé avec de l'acide azotique étendu, puis à l'eau pure, étant recueilli avec soin, donnait le poids du chlore.

L'eau mère était additionnée d'un peu d'acide chlorhydrique pour décomposer l'excès d'azotate d'argent; débarrassée par le filtre du précipité de chlorure d'argent, elle était évaporée à siccité et le résidu chauffé au rouge; ce dernier étant repris par l'eau après son refroidissement, laissait une petite quantité d'une poudre blanche insoluble et facile à reconnaître pour de la magnésie; la partie soluble renfermait du chlorure de potassium, un peu de chlorure de sodium, et presque toujours un peu de chlorure de calcium.

Les chlorures de magnésium et de calcium se sont toujours rencontrés en si petite quantité que M. Filhol n'a pas cru devoir entreprendre de les doser, dans la crainte de ne pas produire de chiffre bien exact. L'acide perchlorique a servi à doser la potasse, et par suite le chlorure de potassium.

Sels insolubles dans l'alcool et dans l'eau.

Le résidu insoluble dans l'eau qu'avait laissé la cendre provenant du dosage du tartre était traité par l'acide azotique étendu et bouillant; la dissolution filtrée était additionnée d'un excès d'ammoniaque, et fournissait un précipité gélatineux tantôt blanc, tantôt légèrement jaunâtre, et composé de phosphate de chaux, d'une petite quantité d'alumine, et quelquefois d'un peu d'oxyde de fer. Ce précipité était lavé avec de l'eau distillée, et l'eau de lavage conservée avec soin.

Le précipité gélatineux était alors lavé avec une solution bouil-

lante de potasse caustique ; cette dernière s'emparait de l'alumine. On la saturait par de l'acide chlorhydrique et on en précipitait l'alumine par un excès d'ammoniaque. Ce qui restait après l'action de la potasse caustique consistait le plus ordinairement en phosphate de chaux, quelquefois en un mélange de phosphate de chaux et d'oxyde de fer, qui était analysé de la manière suivante :

Le mélange était dissous dans l'acide chlorhydrique, la solution évaporée avec ménagement jusqu'à siccité, et le résidu épuisé par l'alcool qui dissolvait le chlorure de fer. Ce dernier, étant décomposé par la potasse, fournissait un précipité d'oxyde de fer qui, recueilli avec soin, lavé et séché, servait à faire connaître la quantité de fer qui existait dans le vin.

Le résidu était séché avec soin et fournissait le poids du phosphate de chaux.

Les sels dont M. Filhol a constaté l'existence dans les vins du département de la Haute-Garonne sont donc :

Tartrates de potasse de chaux, d'alumine et d'oxyde de fer ;

Chlorures de potassium, sodium, calcium et magnésium ;

Sulfates de potasse, de chaux ;

Phosphates de chaux, d'alumine, de magnésie ;

Le tableau suivant indique la quantité de chacun de ces sels qu'on a pu retirer des vins ci-après :

VINS de	Années de la récolte.	Quantité de tartre de potasse.	Tartrate de chaux.	Tartrate d'alumine.	Tartrate de fer.	Chlorure de potassium.	Chlorure de sodium.	Chlorure de calcium.	Chlorure de magnésium.	Sulfate de potasse.	Sulfate de chaux.	Phosphate de chaux.	Phosphate de magnésie.
Villandries	1842	0,840	0,031	0,942	0,054	0,080	trace.	trace.	trace.	0,083	0,012	0,620	trace.
id.	1844	0,910	trace.	trace.	0,131	0,077	id.	id.	id.	0,160	id.	0,420	id.
Fronton	1842	1,185	trace.	id.	trace.	0.064	id.	id.	id.	0,140	id.	0,750	id.
Villemur	1844	0,820	0,024	0,031	0,071	0,066	id.	id.	id.	0,074	trace.	0,560	id.
Grenade	1844	1,128	id.	id.	id.	id.	id.	id.	id.	0,095	id.	0,420	id.
Merville	1844	2,425	id.	0,041	0,044	0,042	id.	0,025	id.	0,076	id.	0,405	id.
id.	1841	2,135	id.	0,038	0,045	0,038	id.	0,030	id.	0,080	id.	0,448	id.
Saint-Paul	1844	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Lévignac	1844	1,230	id.	id.	id.	0,036	id.	trace.	id.	0,065	id.	0,587	id.
Montastruc	1844	1,242	trace.	0,047	0,036	0,034	id.	id.	id.	0,265	id.	0,498	id.
Verfeil	1844	1,248	id.	0,054	id.	0,062	id.	id.	id.	0,074	0,102	0,089	id.
Vieille-Toulouse	1844	1,476	id.	trace.	id.	0,021	id.	id.	id.	0,027	0,036	0,460	id.
Portet	1843	1,165	0,062	0,029	id.	0,024	id.	id.	id.	0,061	0,149	0,406	id.
id.	1844	1,180	0,072	0,025	id.	0,032	id.	id.	id.	0,064	0,128	0,442	id.
Cornebarien	1844	0,913	trace.	trace.	id.	0,041	id.	id.	id.	0,045	0,032	0,183	id.
Lardène	1844	0,974	id.	id.	id.	0,050	id.	id.	id.	0,068	id.	0,325	id.
Cugnaux	»	0,966	id.	0,027	id.	0,040	id.	id.	id.	0,115	id.	0,277	id.
Blagnac	1844	2,150	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Leguevin	1843	1,200	id.	id.	id.	0,065	id.	id.	id.	0,106	id.	0,337	id.
Martres	1844	1,256	id.	id.	id.	0,061	id.	id.	id.	0,057	id.	0,325	id.
Carbonne	1844	1,312	id.	0,032	0,027	0,019	id.	id.	id.	0,266	id.	0,300	id.
Saint-Gaudens	1842	1,457	0,070	0,041	id.	0,069	id.	id.	id.	0,127	id.	0,452	id.
id.	1842	1,624	trace.	0,039	0,030	0,259	id.	id.	id.	0,463	id.	0,370	id.
id.	1844	0,984	id.	0,052	id.	0,044	id.	id.	id.	0,130	id.	0,700	id.
id.	1842	0,820	id.	trace.	trace.	0,045	id.	id.	id.	0,075	id.	0.620	id.
Caraman	1844	1,055	id.	0,037	id.	0,042	id.	id.	id.	0,057	id.	0,328	id.
Villefranche	1844	1,476	id.	0,048	id.	0,032	id.	id.	id.	0,084	id.	0,254	id.
Avignonet	1844	1,600	id.	0,025	0,046	0,049	id.	id.	id.	0,115	id.	0,430	id.

Aux données précédentes, M. Filhol a encore joint un tableau qui comprend la quantité d'extrait que fournit chaque litre de vin. Cette masse extractive qui contient tous les matériaux fixes du vin, organiques et inorganiques, était amenée jusqu'à la consistance pilulaire.

Vins de	Années de la récolte.	Quantité d'extrait. Grammes.
Villandrie	1842	23,42
Id.	1844	24
Fronton	1842	25
Villemur	1844	28
Grenade	id.	22,30
Merville	id.	24,90
Id.	1841	21,30
Saint-Paul	1844	23,50
Lévignac	id.	23
Montastruc	id.	23,32
Verfeil	id.	21,20
Vieille-Toulouse	1843	21
Portet	1844	23,50
Id.	id.	24,20
Cornebarien	id.	22
Lardène	id.	25
Cugnaux	id.	25
Blagnac	id.	25,05
Leguevin	1843	25
Martres	1844	24
Carbonne	1842	22,50
Saint-Gaudens	id.	18,90
Id.	id.	20
Id.	1844	22
Id.	id.	24
Caraman	id.	19
Villefranche	id.	19,05
Avignonet	id.	21

398. — Détermination de la valeur calorifique de quelques combustibles; par M. Forchhammer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 316).

L'emploi de la méthode de M. Berthier pour déterminer la quantité de chaleur dégagée par un combustible, présente une certaine difficulté, en ce que la litharge se convertit au rouge en une masse peu fluide qui déborde aisément, si l'on ne chauffe pas au commencement avec assez de lenteur pour que la plus grande partie de

l'oxyde se réduise avant la liquéfaction de la masse. Ensuite la litharge attaque les creusets et les perce souvent, de manière à faire manquer l'expérience.

M. Forchhammer modifie cette méthode en substituant à la litharge un mélange de 3 parties d'oxyde avec 1 partie de chlorure de plomb. On fait fondre préalablement ce mélange dans un bon creuset de Hesse, et quand il est fondu on le laisse refroidir ; on casse le creuset et on réduit l'oxychlorure de plomb en poudre fine. C'est avec 20 ou 40 fois son poids de cette poudre qu'on mélange intimement le combustible à examiner ; on place le mélange dans un grand creuset de porcelaine, muni d'un couvercle qui ferme bien, on verse sur le mélange une quantité d'oxychlorure à peu près égale à celle qui s'y trouve déjà, et l'on place le creuset de porcelaine dans un autre de Hesse dont le fond est recouvert de sable. On chauffe rapidement jusqu'à ce que la masse soit en fusion et que le chlorure de plomb commence à se réduire en vapeurs, ce qui exige environ dix minutes, ensuite ou casse le creuset et on pèse le culot de plomb ; on en divise le poids par le poids du combustible employé et l'on multiplie le quotient par 230.

Voici les résultats obtenus avec les principaux combustibles employés en Danemark.

	Unités de chaleur.
1° Houille de forge de Newcastle, la plus pure..	6218
2° Id. de chauffage ordinaire, première qualité.....	5191
3° La même qualité, secondaire.....	5046
4° Houille de Parrot.....	3547
5° Id. de Schonen, première qualité.....	4813
6° Id. de Féroë, première qualité.....	4655
deuxième qualité.....	3395
7° Id. de Bornholm.....	3882
Id. id. de qualité moindre.....	3363
8° Id. de formation jurassique dans l'Yorkshire, en Angleterre (même formation qu'à Bornholm).....	3406
9° Id. de formation de Bornholm, trouvée en morceaux détachés dans les marnes de Laaland.....	3910

10° Id. brune :

1° de Thyholm	3684
2° de Sylt	3331
3° de Féroë (rejetée par la mer)	2999
4° de Them, près de Selten Langsoe	2971
5° de Moen	1799

11° Tourbe après avoir séjourné, un hiver, dans une chambre chaude	3251
12° Id. du commerce	2695
13° Schiste alumineux de Bornholm	760

399. — Examen des combustibles minéraux de la Russie; par M. Woskressensky (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 185).

Les combustibles analysés sont les suivants :

1° Anthracite de Gruschewka. C'est le combustible employé pour chauffer les poêles, et qui se rencontre dans le pays des cosaques du Don, près de la Stanitza Gruschewka.

2° Anthracite de Lissitschja Balka, appartenant au haut fourneau luganien. Elle contient de la pyrite, surtout dans les couches supérieures ; celle-ci s'effleurit, s'échauffe et occasionne souvent des inflammations spontanées.

3° Houille du gouvernement de Perme, dans le voisinage de Solikamsk, sur les terres de Lasarew.

4° Houille des terres du général Papkow, près du village de Krassnokut, dans le voisinage de la ville de Bachmut. Elle est légère, donne une grande flamme et se boursoufle beaucoup.

5° Houille de Charkow. Elle est noire, à cassure conchoïde, et fournit 61,35 pour 100 de coke. On la rencontre près de la Petrowska Sloboda.

6° Houille du Caucase, extraite dans le voisinage de la forteresse Tschernolesnaja. Elle brûle avec une grande flamme blanche et exhale une odeur bitumineuse très-forte.

7° Houille Lischwinienne, près du village de Selenina, dans le gouvernement de Kaluga. Elle contient jusqu'à 19,38 pour 100 de cendres et fournit 56,04 pour 100 de coke.

8° Houille des bords de l'Oka, dans le gouvernement de Wladimir. Elle fournit 57,55 pour 100 de coke.

9° Houille de Rjazan, sur la rive gauche de la Ranova, dans le voisinage du village de Grigorjewa : fournit 62,93 pour 100 de coke, et par une combustion lente 25,96 pour 100 de cendres, contenant une forte proportion d'acide carbonique.

10° Lignite des environs de Tiflis, 48 pour 100 de coke.

11° Houille d'Irkutsk des bords du fleuve Argunia. Elle fournit 76,12 pour 100 de coke, et laisse 14,95 pour 100 de cendres.

12° Schistes bitumineux des bords de la Windau, en Courlande. Ils contiennent 56,92 pour 100 de cendres très-argileuses, et fournissent 74,96 pour 100 de coke.

13° Tourbe des environs d'Ochta, près de la fabrique de poudre à canon.

L'ensemble des résultats analytiques est rassemblé dans le tableau suivant.

L'azote, qui ne se rencontre qu'en minime proportion dans les anthracites, et qui varie entre 1,5 à 2 pour 100 dans les houilles, n'a pas été dosé.

ESPÈCES.	ORIGINE.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Cendre.
Anthracite.....	Gruschewskaja-stanitza.....	93,785	1,732	2,940	1,543
Idem.....	Lissitschja Balka..	90,598	2,840	1,712	4,85
Charbon de terre...	Solikamsk.....	72,228	4,275	17,457	6,04
Idem.....	Bachmut.....	71,173	4,977	21,502	2,348
Idem.....	Charkow.....	72,249	3,524	21,067	3,16
Idem.....	Tschernolesnaja..	70,724	4,855	21,705	2,716
Idem.....	Kaluga.....	63,934	4,21	12,456	19,38
Idem.....	Wladimir.....	60,262	4,43	28,848	6,46
Idem.....	Rjasan.....	50,259	4,51	19,271	25,96
Houille brune.....	Tiflis.....	63,346	5,678	27,936	3,040
Idem.....	Irkutsk..... ...	47,462	4,56	33,028	14,95
Schiste bitumeux...	Courlande.....	20,60	2,75	19,73	56,92
Tourbe.....	Saint-Pétersbourg.	39,084	3,788	51,088	6,04

400. — Analyses de quelques houilles et lignites de Saxe et de Bohême; par M. Koettig (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIV, p. 463).

Les analyses ont été faites sur des échantillons mixtes prélevés, comme on le fait dans les essais du commerce, sur plusieurs tas de lignites et de houille.

Voici la description sommaire des matières soumises à l'analyse :

1° Lignites de Schœnfeld, du district d'Aussig.

Elles appartiennent à une bonne qualité de lignites de Bohême, qu'on apporte sur l'Elbe en Saxe et en Prusse.

Elles se distinguent, par leur couleur brunâtre foncée et leur plus grande ténacité, des autres lignites recueillies entre Tœplitz et Aussig. Leur texture est schisteuse avec une disposition ligneuse assez marquée ; leur cassure transversale présente des zones diverses dont les plus foncées sont à cassure conchoïde, et les plus claires à cassure terreuse.

2° Lignites de Grosspriessen (anthracite).

Cette espèce est exploitée au-dessous d'Aussig, sur la rive droite de l'Elbe, où elle se trouve à une hauteur assez considérable au-dessus du niveau du fleuve en couche de $0^m,7$ à 1 mètre d'épaisseur. Quoique appartenant encore aux lignites, elle est bien plus dense et plus compacte, d'une couleur noire, d'une cassure conchoïde et très-brillante ; ce qui la rapproche des anthracites.

Son gisement est plusieurs fois traversé par du phonolite à l'action duquel elle doit probablement sa texture particulière.

3° Houilles des mines royales de Plauen, provenant de deux galeries et de trois espèces distinctes : 1° houilles de forges ; 2° houilles schisteuses ; 3° houilles calcaires.

Tous les échantillons furent desséchés à 100° dans le vide.

LIGNITES.

	Lignite de Schœnfeld.	Anthracite de Grosspriessen
Carbone	64,68	63,56
Hydrogène	5,31	4,81
Oxygène	21,36	25,12
Cendres	8,65	6,51

HOUILLES.

A. *Galerie d'Oppel.*

	Houille de forge.	Houille schisteuse.	Houille calcaire.
Carbone	74,57	70,95	66,86
Hydrogène	5,33	5,18	4,81
Oxygène	12,65	13,55	11,74
Cendres	7,45	10,32	16,59

B. *Galerie de Dœhlner.*

Carbone	73,36	68,39	58,68
Hydrogène	5,41	5,06	4,48
Oxygène	10,92	12,55	9,83
Cendres	10,31	14,00	27,01

L'azote qui fut observé dans toutes les combustions ne fut point dosé à cause de sa quantité minime; il se trouve compris dans les nombres qui expriment les proportions d'oxygène.

On remarque que les lignites diffèrent des houilles par une moindre proportion de carbone et une plus forte proportion d'oxygène; la composition des houilles est à peu près constante, et la manière différente dont elles se comportent dans l'application industrielle dépend surtout des proportions de principes terreux.

Le tableau suivant exprime la valeur en combustible de 1 boisseau $=\frac{1}{2}$ tonne$=$8121 pouces cubes de houille.

Elle avait séjourné pendant trois mois sous des hangars; pour diminuer l'humidité, on l'exposa pendant plusieurs jours à une chaleur de 80 à 90°. Pendant cette dessiccation, la houille se divisait en petits fragments et éprouvait une diminution de volume assez considérable.

LIGNITES.

	De Schœnfeld.	De Grosspriessen.
	kil.	kil.
Poids de 1 boisseau	80	90
Eau	19,0	18,0
Cendres	5,0	4,5
Carbone	39,65	45,90
Hydrogène	3,25	3,45
Oxygène	13,1	18,15
Somme des matières combustibles	56	67,50

HOUILLES.

A. *Galerie d'Oppel.*

	Houille de forge. kil.	Houille schisteuse. kil.	Houille calcaire. kil.
Pour 1 boisseau	90	95	100
Eau	6,75	7,2	7,6
Cendres	6,25	9,05	15,3
Carbone	62,0	62,35	61,85
Oxygène	10,6	11,9	11,85
Hydrogène	4,4	4,5	4,4
Somme des matières combustibles	77,0	78,75	77,10

B. *Galerie de Dœhlner.*

Poids de 1 boisseau	90	95	100
Eau	6,75	7,2	7,6
Cendres	8,55	12,25	24,95
Carbone	61,1	60,1	54,2
Hydrogène	4,5	4,45	4,15
Oxygène	9,1	11,0	9,1
Somme des matières combustibles	74,7	75,55	67,45

On n'analysa que les cendres des lignites de Grosspriessen, qui donnèrent le résultat suivant (l'acide carbonique n'ayant été dosé que par différence, sa quantité devait nécessairement varier suivant le degré de température obtenu par la combustion) :

Acide sulfurique	15,45
Acide carbonique	13,52
Chaux	45,60
Oxyde ferrique	20,67
Alumine	1,23
Potasse	1,67
Soude	1,86
	100,00

Les cendres du lignite de Schœnfeld diffèrent essentiellement de

celles-ci, en ce qu'elles ne contiennent point d'acide carbonique, mais par contre 35 pour 100 de silice.

401. — Moyen d'utiliser les houilles riches en cendres dans le chauffage des machines à vapeur ; par M. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIV, p. 460).

Certaines houilles contiennent une si forte proportion de principes minéraux que leur résidu de combustion s'agglomère en masse et engorge les grilles des fourneaux ; elles retiennent souvent en outre des pyrites qui donnent naissance à beaucoup d'acide sulfureux dont l'action est également funeste au métal des foyers et aux chaudières. M. Erdmann propose d'obvier à ces inconvénients, en ajoutant à ces houilles de 2 à 3 pour 100 de leur volume d'hydrate de chaux. Cette addition doit se faire avant la conversion de la houille en coke. Il se fait alors des scories noires, fusibles, faciles à détacher, et tout dégagement d'acide sulfureux est supprimé.

402. — Méthode pour déterminer exactement la quantité de cendres des houilles ; par M. Graeger (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 251). — **Analyses de quelques houilles brunes de Hesse ;** par le même (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVIII, p. 34).

La méthode consiste à calciner dans un creuset de Hesse, une certaine quantité de houille dont la proportion d'eau est connue, puis on dispose 1 ou 2 grammes de résidu dans un creuset de platine, de manière à laisser au centre l'espace nécessaire pour un tube courbé et en communication avec un aspirateur. On chauffe alors le creuset sur la lampe, et en même temps on détermine au fond du creuset un courant d'air à l'aide de l'aspirateur.

En plaçant convenablement dans le tube un tampon d'amiante, le poids de la matière entraînée ne dépasse pas quelques milligrammes ; d'ailleurs on peut toujours la détacher du tube et la réunir au résidu.

Ce moyen n'exige pas plus d'une heure et donne des résultats concordants avec ceux que l'on obtient par la calcination avec de l'oxyde de mercure.

M. Graeger a fait en outre quelques analyses complètes de houilles ; elles sont résumées dans le tableau suivant :

HOUILLES	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène et azote.	Soufre.	Cendres.	Densité.
1° De Meissner. Sa structure est ligneuse, noire, en poudre, offrant des petits grains d'un grand éclat.....	82,00	4,20	5,90	3,90	4,00	1,307
2° Du même terrain. Écailleuse et sans éclat.	62,18	5,47	18,05	9,30	5,00	1,208
3° Même origine. Structure ligneuse, cassure en écailles, en partie esquilleuse; poudre terreuse et mate.....	58,90	5,36	21,63	6,61	7,50	1,079
4° De Hirschberge. Éclat presque vitreux, cassure écailleuse, poudre brune.....	72,90	5,70	18,40	0,70	2,30	1,289
5° Même origine. Ressemble à celle de Meissner.....	62,9	5,7	17,0	7,8	6,6	1,050
6° Du Faulbach. Semblable au n° 2, mais plus solide et plus noire.	60,6	5,5	18,4	8,0	7,5	1,130
7° De la mine de Gluckauf, près de Mulhouse. Feuilletée, peu compacte et offre quelques débris végétaux et aussi des os.....	36,65	3,84	12,32	»	47,19	1,425
8° Autre analyse de la même houille.....	36,56	5,00	11,25	»	47,19	»

403. — De l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère; par M. Graeger (*Archiv der Pharmacie*, t. XCIV, p. 35).

L'auteur a cherché à déterminer l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère en faisant passer pendant quatre jours de pluie,

1,112 mètre cube d'air dans de l'acide hydrochlorique; il fit évaporer au bain-marie la liqueur acide après y avoir ajouté du bichlorure de platine; le chlorure de platine et d'ammoniaque pesait 0,006. En fondant ses calculs sur cette proportion, M. Graeger en conclut que l'air contient un peu moins d'un millionième de carbonate d'ammoniaque. Le résultat fut le même par un temps sec et chaud.

404. — Note concernant la présence du sulfhydrate d'ammoniaque dans des grêlons; par M. Peltier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 376).

Ces grêlons tombés à Doué-la-Fontaine (Maine-et-Loire) dans la nuit du 26 au 27 janvier 1846, pendant un orage qui éclata vers une heure du matin, étaient peu volumineux mais très-abondants, et eurent bientôt couvert le sol d'une couche de 15 centimètres d'épaisseur. Il s'en exhalait une odeur hydrosulfureuse très-appréciable dans les endroits peu aérés. Cependant un grand nombre d'agents chimiques mis en contact avec cette grêle préalablement fondue n'avait produit aucune réaction, mais l'acétate plombique donna lieu à un précipité noir très-caractéristique quoique peu abondant; enfin, en triturant les grêlons avec de la chaux vive, il y eut un dégagement ammoniacal très-perceptible à l'odorat et rendu également sensible par l'action sur un papier de tournesol humide qui, préalablement rougi, fut ramené au bleu par cette vapeur.

405. — Proportion d'ammoniaque dans les glaciers; par M. Horsford (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 113).

M. Horsford évalue à $\frac{1}{1000000}$ la quantité d'ammoniaque contenue dans une masse de glace détachée dans les Alpes de la Savoie. Cette évaluation doit présenter nécessairement assez d'incertitude, et il n'est pas impossible que les différents réactifs employés par M. Horsford aient fourni de leur côté quelque peu d'ammoniaque.

406. — Proportion d'ammoniaque de la terre de labour; par M. Krocker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 381).

Les terres séchées dans le vide et tamisées furent calcinées avec le mélange alcalin de soude et de chaux selon la méthode de MM. Varrentrapp et Will, et l'ammoniaque fut dosée à l'état de sel platinique ammoniacal.

Le tableau suivant contient les résultats obtenus par M. Krocker :

TERRES ANALYSÉES A L'ÉTAT DE SICCITÉ.	Proportion d'ammoniaque en 100 p.	Densités.
1. Terrain argileux de Giessen, avant l'engrais ..... exposés au	0,170	2,39
2. Id. id. id. id.. sud-ouest.....	0,163	2,42
3. Id. de Hohenheim, destiné au froment après colza....	0,156	2,40
4. Couche inférieure du même terrain.....	0,104	2,41
5. Terrain argileux de Giessen, exposé au sud-ouest, avant l'engrais.....	0,149	2,41
6. Id. id. id, exposé au nord-est, avant l'engrais.....	0,147	2,41
7. Id. id. id. id., portant de l'orge.	0,143	2,44
8. Id. id. id. id., avant l'engrais..	0,139	2,41
9. Id. id. id. id. id.....	0,135	2,45
10. Id. id. id., exposé au sud-ouest, avant l'engrais	0,133	2,45
11. Terre de l'Illinois (Amérique), provenant probablement du débordement d'un lac, et jamais fumée.....	0,116	2,18
12. Terre sablonneuse inculte de Giessen.....	0,096	2,50
13. Terrain argileux provenant d'un charnier (dépôt d'os).....	0,088	2,50
14. Terrain sablonneux inculte.....	0,056	2,51
15. Sablon presque pur, inculte.....	0,031	2,61
16. Marnes plus ou moins sablonneuses.....	0,0988	2,42
» »	0,0955	»
» »	0,0768	»
» »	0,0736	»
» »	0,0579	»
» »	0,0077	»
» »	0,0047	»

407. — Effet de l'ammoniaque dans les cultures en grand; par M. Huzard (*L'Institut*, n° 629, p. 20).

M. Huzard rend compte de quelques expériences faites en plein champ sur les effets du sulfate d'ammoniaque employé comme engrais et répandu sur les terres soit en poudre soit en dissolution. Sous l'influence du sel ammoniacal, le trèfle rouge et blanc, la lu-

puline, l'avoine et les pommes de terre ont présenté une végétation vigoureuse et ont donné par suite des récoltes notablement plus abondantes que ces mêmes plantes cultivées dans le voisinage sans addition de sulfate d'ammoniaque.

Le sel répandu en solution sous forme d'arrosage paraît fournir des résultats plus avantageux que le sel en poudre.

M. Huzard a généralement employé dans ses expériences 2 kilogrammes de sulfate d'ammoniaque pour 1 are de terre, après avoir constaté le peu d'efficacité de 1 kilogramme de sel par are.

408. — Expériences concernant la théorie des engrais; par M. Kuhlmann (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 138).

Ces expériences font suite à celles qui ont été tentées par M. Kuhlmann dans le courant des années 1841 et 1842, et dont nous avons déjà rendu compte (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 478). Il a essayé de nouvelles substances susceptibles d'être employées comme engrais et particulièrement celles qui sont dépourvues d'azote, ainsi les tourteaux de lin, l'huile de colza, etc.

Les résultats essentiels se trouvent consignés dans le tableau que nous reproduisons : ils peuvent devenir la base de discussions fort intéressantes sur plusieurs questions théoriques et pratiques d'économie rurale que nous n'avons pas pour objet d'entamer.

NUMÉROS.	NATURE de L'ENGRAIS EMPLOYÉ.	Quantité par hectare.	RÉCOLTE OBTENUE.			EXCÉDANTS dus A L'ENGRAIS.			Azote pour 100 d'engrais.	Excédant de récolte fourni par 100 d'azote contenu dans l'engrais.
			Foin.	Regain.	Total.	Foin.	Regain.	Total.		
		K.	K.	K.	K.	K.	K.	K.		
1	Aucun engrais (1).....	»	2427	1393	3820	»	»	»	»	»
2	Eau ammoniacale des usines à gaz, 16666 litres à 3 degrés saturés par le liquide d'acidification d'os, et contenant en sel ammoniac.....	333	6533	3373	9906	4106	1980	6086	26,43	6916
3	Sulfate d'ammoniaque (2).....	250	3947	1617	5564	1520	224	1744	20,30	3436
4	Nitrate de soude (2).....	250	3867	1823	5690	1440	430	1870	15,74	4752
5	Nitrate de chaux sec (2).....	250	3367	2030	5397	940	637	1577	17,00	3710
6	Chlorure de calcium.....	250	2417	1413	3830	»	»	»	»	»
7	Phosphate de soude cristallisé.	300	2693	1633	4326	266	240	506	»	»
8	Os incinérés.....	800	2353	1300	3653	»	»	»	»	»
9	Gélatine d'os (3).....	500	4180	2203	6383	1753	810	2563	16,51	3104
10	Guano du Pérou.....	600	4090	2270	6360	1663	877	2540	4,98	8500
11	Guano du Pérou.....	300	3437	1966	5403	1010	573	1583	4,98	10595
12	Tourteaux de lin.....	800	2647	1773	4420	220	380	600	5,20	1442
13	Huile de colza.....	600	2393	1000	3393	»	»	»	»	»
14	Huile de colza.....	300	2687	1356	4043	»	»	»	»	»
15	Fécule.....	800	2267	1586	3853	»	»	»	»	»
16	Glucose (sirop massé).....	800	2333	1114	3447	»	»	»	»	»

(1) Poids moyens des récoltes des compartiments sans engrais.
(2) Représentant 95 pour 100 de sel pur et sec.
(3) Représentant 90 pour 100 de gélatine sèche.

409. — Essais sur les engrais; par M. le prince SALM HORSTMAR (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 341).

Il semble résulter de ces expériences que l'azote ne peut être pris par les végétaux à l'atmosphère, tandis que l'azote à l'état de nitrate ou de combinaison ammoniacale communique aux végétaux une activité particulière. L'auteur a fait aussi quelques essais sur l'efficacité comparative des cendres de hêtre, de leur partie soluble et de leur partie insoluble.

410. — Influence de la constitution chimique du sol sur la répartition des végétaux; par M. Hruschauer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 198).

Il existe des plantes *esclaves* d'un sol (en allemand *bodenstete pflanzen*), d'autres qui sans être soumises à une dépendance aussi complète, affectionnent néanmoins un sol plutôt qu'un autre (*bodenholde pflanzen*), et ces deux caractères de dépendance complète ou de simple affection permettent souvent aux géologues de connaître d'après la flore, la nature du terrain de telle ou telle contrée.

Néanmoins il n'est pas rare de voir croître sur certaines roches des plantes qui ne font pas spécialement partie de leur flore;

Ainsi, par exemple, on rencontre quelquefois sur le gneiss et le micachiste des plantes appartenant au sol calcaire; ou bien aussi, sur le sol calcaire, des plantes qui en général ne croissent que sur le gneiss ou le schiste alumineux.

Mais il n'en est pas moins vrai que ces exceptions ne sont que des exceptions, et n'autorisent nullement à nier l'influence chimique du sol sur la nature générale de la flore.

Quand on soumet à l'analyse les plantes que par anomalie on rencontre sur un sol qui n'est point leur sol propre, on reconnaît que leurs éléments inorganiques sont constamment en rapport avec les propriétés chimiques de leur sol naturel; et de même quand on analyse les différents terrains qui par leurs altérations accidentelles deviennent propres à nourrir des plantes qui leur sont étrangères, on trouve que ces terrains ont acquis les propriétés chimiques nécessaires à la végétation de ces plantes.

Les environs de Gratz offrent des anomalies de ce genre. Ainsi l'on rencontre l'érica herbacea L, près de Guttenberg, dans un ravin presque inaccessible traversé par le Raab, c'est-à-dire une des plantes essentiellement esclave du sol calcaire croissant avec abondance et vigueur sur le gneiss micacé schisteux. Mais l'analyse suivante montre que ce gneiss a acquis avec le temps des éléments calcaires :

Silice	62,59
Eau	2,09
Protoxyde de fer	3,48
Alumine	22,76
Magnésie	0,43
	91,35

Report....	91,35
Chaux.....	1,16
Potasse.....	2,02
Soude.....	3,37
Acide sulfurique.....	1,78
	99,68

Voici les résultats analytiques des cendres de l'érica du gneiss comparés avec ceux de l'érica d'un sol calcaire :

	Érica du gneiss.	Érica du calcaire.
Potasse.....	12,05 ...	28,61
Soude.....	9,89 ...	1,34
Chaux.....	19,50 ...	22,87
Magnésie.....	13,25 ...	9,59
Oxyde de fer.....	1,63 ...	3,53
Acide sulfurique.....	2,21 ...	1,73
Acide phosphorique.....	18,28 ...	9,68
Silice.....	6,85 ...	5,88
Chlore.....	2,06 ...	1,05
Acide carbonique.....	1,08 ...	5,38
Charbon.....	13,05 ...	11,22
	99,85	100,88

L'érica du gneiss laissait 1,301 pour 100 de cendres; celle du calcaire 0,841 pour 100.

Sur le calcaire de transition du Saint-Gothard, près de Gratz, on trouve le sessleria caerulea et le festuca glauca.

Ces deux plantes herbacées semblent offrir l'occasion de décider si des plantes appartenant à une famille, dans laquelle la proportion de silice est si forte, acquièrent une plus grande proportion de chaux dès qu'elles viennent à croître sur un terrain calcaire.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	Festuca glauca.	Sessleria caerulea.
Potasse.....	13,75 ...	7,28
Soude.....	10,30 ...	8,49
Chaux.....	19,18 ...	13,50
Magnésie.....	6,72 ...	5,06
Oxyde de fer.....	2,38 ...	4,69
	52,33	39,02

Report..	52,33	39,02
Acide sulfurique.....	3,62 ...	4,63
Acide phosphorique..	8,79 ...	12,24
Silice.....	17,47 ...	21,50
Chlore.....	0,42 ...	1,79
Acide carbonique....	1,00 ...	6,03
Charbon.....	15,90 ...	13,83
	99,53	99,04

Le festuca glauca laisse 3,312 pour 100 de cendres et le sessleria cærulea 4,647 pour 100.

On trouve, outre ces plantes herbacées, une vigoureuse végétation de plantes calcaires, par exemple : seseli glaucum; convallaria polygonatum; buphthalmum salicifolium; mellitis melyssophyllum; geranium sanguineum; coronilla coronata; sorbus aria; pyrus amelanchier.

L'auteur a soumis à l'analyse les cendres du bois et de l'écorce de ces deux dernières plantes, et a obtenu pour résultats directs :

	Sorbus aria.	Pyrus amelanchier.
Potasse.....	6,77 ...	2,71
Soude.....	10,56 ...	5,02
Chaux.....	36,17 ...	49,71
Magnésie.....	5,98 ...	3,28
Oxyde de fer.....	0,40 ...	0,28
Acide sulfurique.....	0,63 ...	0,55
Acide phosphorique..	5,57 ...	2,46
Silice.....	0,21 ...	0,34
Chlore.....	traces	traces
Acide carbonique....	27,16 ...	29,16
Charbon.....	6,83 ...	8,25
	100,28	100,76

Le sorbus aria fournit 1,612, le pyrus 3,644 pour 100 de cendres.

On voit par ces analyses que l'érica du gneiss contient une proportion considérable de chaux, moins, il est vrai, que celui du sol calcaire; mais, en revanche, il est plus riche en magnésie.

L'analyse du gneiss micacé schisteux près de Guttenberg, sur lequel croît l'érica, indique une proportion de chaux et de magnésie suffisante à la nourriture de cette plante qui se développe avec

lenteur, mais insuffisante pour la végétation rapide d'autres tiges herbacées du sol calcaire.

Les analyses du festuca et du sessleria montrent que ces deux végétaux, remarquables par leur proportion de silice, contiennent aussi beaucoup de chaux et de magnésie, et que le sol calcaire (sur lequel du reste on les rencontre exclusivement) leur est absolument indispensable.

Quant au sorbus et au pyrus, la proportion de chaux contenue dans leurs cendres est si considérable, que ces plantes ne peuvent croître que dans le sol calcaire.

411. — Analyses de marnes; par M. E. O. F. Krocker (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 373).

Ces recherches ont eu pour but de déterminer les substances que les plantes peuvent absorber, et surtout la proportion d'alcalis solubles dans les acides faibles.

Voici la méthode suivie par M. Krocker: deux quantités de marne, environ 10 grammes, sont lavées à l'acide acétique affaibli, et le résidu (consistant en grande partie en argile, avec fort peu de sable et d'oxyde de fer) est desséché à 100 degrés, puis pesé.

La solution acétique d'une des portions de la marne sert à la détermination de la chaux et de la magnésie; la solution de l'autre portion, après élimination de la chaux par l'ammoniaque et le carbonate d'ammoniaque, est évaporée à siccité et le résidu calciné : il reste alors des carbonates alcalins et magnésiens qui sont séparés par l'eau. La potasse fut toujours dosée au moyen du chloride de platine. La soude, le manganèse, l'acide phosphorique ne se trouvèrent jamais qu'en fort petite quantité. Pour la détermination de l'eau, un poids connu de marne fut desséché à 100 degrés. Enfin, l'ammoniaque a été dosée à l'état de chlorure double de platine ammoniacal.

	I	II	III	IV	V	VI	VII
Carbonate de chaux.....	12,275	14,111	18,808	20,246	25,176	32,143	36,066
Carbonate de magnésie...	0,975	traces.	1,228	3,211	2,223	1,544	1,106
Potasse.....	0,087	0,082	0,092	0,091	0,105	0,101	0,163
Eau.....	2,036	2,146	2,111	1,311	1,934	1,520	1,555
Argile, sable, oxyde de fer.	84,525	82,830	76,827	74,325	69,570	64,214	60,065
Ammoniaque.	0,0047	0,0077	0,0988	0,0768	0,0736	0,0955	0,0579

412. — Analyses de quelques terres des basses côtes de la mer du Nord (côtes du nord-est); par M. J. Müller (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVII, p. 1).

Fraîchement recueillies, ces terres ont une teinte d'un noir gris foncé. Quand on les dessèche, elles se contractent et offrent alors une masse dure mais facile à pulvériser. Elles contiennent beaucoup de fragments de coquilles, mais pas de débris de végétaux. Quand on les chauffe avec un carbonate alcalin, elles répandent une odeur très-désagréable.

	1re	2e	3e
Densité.....	2,333	2,281	2,180
Silicates insolubles.....	57,646 ..	51,706 ..	55,372
Acide silicique soluble.....	2,340 ..	2,496 ..	2,286
Alumine.....	1,364 ..	2,576 ..	2,410
Peroxyde de fer.....	9,039 ..	10,305 ..	11,864
Oxydule de fer.....	0,350 ..	0,563 ..	0,200
Id. manganèse.....	0,288 ..	0,354 ..	0,284
Chaux.....	4,092 ..	5,096 ..	2,480
Magnésie.....	0,130 ..	0,140 ..	0,128
Potasse.....	1,026 ..	1,430 ..	1,521
Soude.....	1,972 ..	2,069 ..	1,937
Ammoniaque.....	0,060 ..	0,078 ..	0,075
Acide phosphorique.....	0,466 ..	0,324 ..	0,478
Id. sulfurique.....	0,896 ..	1,104 ..	0,576
Id. carbonique.....	6,085 ..	6,940 ..	4,775
Chlore.....	1,240 ..	1,382 ..	1,418
Acide humique.....	2,798 ..	3,911 ..	3,428
Id. de source.....	0,771 ..	0,731 ..	0,037
Id. de dépôt de source....	0,107 ..	0,160 ..	0,152
Humus, débris végétaux et eau chimiquement combinée.	8,324 ..	7,700 ..	9,348
Résine.....	traces ..	traces ..	traces.
Perte.....	1,006 ..	0,935 ..	1,231
	100,000	100,000	100,000

413. — Examen analytique d'une roche calcaire sur laquelle croissent les fucus et varechs; par M. J. L. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 386).

Cette analyse, qui avait surtout pour objet de rechercher l'iode

parmi les éléments de la roche, s'est faite sur 30 grammes de substance, quantité insuffisante pour apporter quelque éclaircissement à la question : les résultats obtenus par M. Lassaigne sont d'ailleurs tout à fait négatifs. La roche calcaire avait été recueillie au bas des falaises de Dieppe : elle était composée de carbonate de chaux uni à une petite quantité de carbonate de manganèse et de magnésie, et mélangé à une terre argileuse.

L'analyse n'a pas été quantitative.

414. — Analyses de cendres; par M. W. Knop (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 14).

Dans un relevé très-étendu, M. Knop rapproche toutes les méthodes qui ont été récemment appliquées à l'analyse des cendres végétales; il dresse ensuite par famille de plantes un inventaire très-complet de toutes les analyses exécutées depuis l'application de ces méthodes perfectionnées. C'est un article à consulter et qu'il nous serait impossible de reproduire.

415. — Observations sur les cendres des plantes; par M. Johnston (*L'Institut*, n° 623, p. 432).

L'auteur attire l'attention sur les différentes quantités de cendres que laissent non-seulement les parties différentes des plantes, mais aussi différentes portions des mêmes parties. C'est ainsi qu'il annonce que les cendres de la paille de froment ont varié de moins de 3 à plus de 18 pour 100, et celles de l'avoine de 3 à 10 pour 100 dans divers échantillons.

416. — Analyse des cendres du bois et de l'écorce du tilleul; par M. L. Hoffmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 125).

On a choisi pour l'analyse des branches de 2 à 3 décimètres de diamètre.

			Déduction faite de l'acide carbonique et du charbon.	
	Ecorce.	Bois.	Ecorce.	Bois.
Potasse.....	11,934 ...	27,863 ...	16,144 ...	35,802
Soude.....	3,348 ...	4,074 ...	4,529 ...	5,235
Chaux.....	44,951 ...	23,293 ...	60,811 ...	29,930
	60,233	55,230	81,484	70,967

Report. .	60,233	55,230	81484	70,967
Magnésie. . .	5,939 . . .	3,227 . . .	8,035 . . .	4,147
Chlorure de sodium. . .	1,632 . . .	1,160 . . .	2,208 . . .	1,491
Oxyde de fer.	0,914 . . .	6,207 . . .	1,237 . . .	7,975
Acide phosphorique..	2,969 . . .	3,774 . . .	4,017 . . .	4,849
Acide sulfurique. . . .	0,553 . . .	4,129 . . .	0,748 . . .	5,305
Silice.	1,679 . . .	4,098 . . .	2,271 . . .	5,266
Acide carbonique. . . .	23,407 . . .	16,119		
Charbon. . .	2,885 . . .	6,139		
	100,211	100,083	100,000	100,000

417. — Analyses de cendres de vignes ; par M. Crasso (*Annalen de Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 67).

Les vignes de un à deux ans furent coupées sur la fin de l'automne (après la chute des feuilles et la maturité du fruit).

Le sol est très-léger, peu riche en minéraux et provient de la décomposition du porphyre zehrenien.

La combustion eut lieu dans une capsule de platine sur la lampe en évitant une trop grande chaleur : les plantes, séchées à 100 degrés, avaient été débarrassées autant que possible du sable et de la terre qui y adhéraient. L'analyse a donné :

Potasse.	25,661
Soude.	1,675
Chaux.	30,039
Magnésie.	0,722
Oxyde de fer.	0,450
Acide phosphorique.	6,598
Acide sulfurique.	2,476
Acide silicique.	0,497
Chlore.	0,667
Acide carbonique.	24,105
Charbon et sable.	5,225
Manganèse.	traces.
	98,105

Déduction faite de l'acide carbonique, du charbon et du sable, on a :

Potasse	37,482	Oxygène.	= 6,3537
Soude	1,336		= 0,3417
Chaux	34,344		= 9,6465
Magnésie	1,055		= 0,4083
Phosphate de fer	1,564		
Phosphate de chaux	15,694		16,7502
Sulfate de chaux	6,186		
Chlorure de sodium	1,614		
Acide silicique	0,725		
	100,000		

Dans son calcul, M. Crasso a adopté les formules $3PhO^5$, $2Fe^2O^3$, et $PhO^5,2CaO$ pour les phosphates de chaux et de fer.

100 parties de bois de vigne donnèrent 2,849 de cendres.

M. Crasso a trouvé que le bois de la vigne, débarrassé de la moelle, fournit 2,45 et 2,49 pour 100 de cendres, et que la moelle donne une proportion double de cendres 4,80 et 4,81 pour 100.

L'analyse des cendres d'un moût de vin non fermenté, provenant d'un mélange de raisins blancs et rouges, donna les résultats suivants pour 100 parties :

Potasse	58,641
Chaux	6,731
Magnésie	7,041
Oxyde de fer	0,494
Oxyde de manganèse	2,458
Acide sulfurique	13,582
Chlore	1,142
Silice	0,137
	90,226

L'acide phosphorique n'a pas été dosé et représente sans doute la perte. M. Crasso n'a pas trouvé de soude.

100 parties de jus de raisins mûrs	donnent	0,326	pour 100 de cendres.
— verts	—	0,371	—

Les grains du raisin étaient écrasés dans une capsule de porcelaine, le jus pressé à travers un linge, puis abandonné au repos et

tiré à clair fut évaporé, et réduit en cendres dans un creuset de platine.

418. — Analyses des cendres de la canne à sucre (*saccharum officinarum*); par M. J. STENHOUSE (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 72).

Les plantes furent d'abord bien nettoyées, desséchées dans un four, incinérées sur une plaque en fonte, et calcinées finalement dans un creuset de Hesse, à une température aussi peu élevée que possible, pour éviter la fusion des cendres.

Les cannes à sucre provenaient des localités suivantes :

N°s 1, 2, 3 et 4, tiges et feuilles de plantes vigoureuses de la Trinidad. (M. Stenhouse n'indique pas l'origine des n°s 5, 6 et 7).

N° 8. Tiges sans feuilles de Demerara.

N° 9. Tiges avec très-peu de feuilles de l'île de Grenade.

N°s 10, 11 et 12. Plantes en pleine floraison, de l'espèce dite des tiges transparentes (*transparent canes*) de la Jamaïque.

Il résulte des analyses que les cannes à sucre puisent dans le terrain des quantités considérables de silice, de potasse et d'acide phosphorique ; elles doivent donc l'épuiser rapidement, si on ne lui rend pas les matières minérales enlevées. Or, c'est ce qui serait facile en ayant soin de répandre sur les terres les cendres provenant de la combustion des cannes à sucre exprimées. A cause de la chaleur intense produite par cette combustion sous les chaudières évaporatoires, ces cendres fondent et se présentent en scories, qu'on jette ordinairement. Comme elles sont insolubles, il serait avantageux de les refondre avec addition de $1\frac{1}{2}$ de potasse et 1 de soude, de les pulvériser ensuite, et de les répandre sur les terres conjointement avec la poudre d'os ou le guano.

Le tableau suivant contient la composition des cendres en centièmes, telle qu'elle résulte immédiatement de l'analyse, déduction faite du charbon, du sable et de la perte (fer).

Mais ce tableau contient une quantité d'oxygène de trop, correspondante au chlore, laquelle dans quelques cas peut aller jusqu'à 2 et 4 pour 100. Pour corriger cette erreur, M. Stenhouse a calculé le tableau B, qui contient le chlore à l'état de chlorures de sodium et de potassium.

TABLEAU A.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Silice	45,78	42,81	45,50	40,85	46,24	49,74	44,68	17,04	25,78	51,93	47,79	54,22
Acide phosphorique	3,75	7,97	8,16	4,53	8,12	6,53	4,84	7,12	6,06	13,28	2,85	7,96
— sulfurique	6,64	10,92	4,56	10,80	7,48	6,37	7,67	7,70	5,94	3,30	5,25	1,91
Chlore	2,70	1,02	8,85	5,47	2,39	2,36	4,34	14,33	9,70	2,40	8,75	2,70
Chaux	9,13	13,17	8,73	8,96	5,75	5,07	4,45	2,26	5,74	10,59	11,40	14,27
Magnésie	3,65	9,86	4,41	6,84	15,53	12,94	11,78	3,80	5,36	5,61	5,51	5,27
Potasse	27,32	11,99	15,00	21,39	11,87	13,62	16,81	39,51	37,40	10,04	17,29	11,59
Soude	1,03	2,26	4,79	1,16	2,62	3,37	5,43	8,24	4,02	2,85	1,16	2,08

TABLEAU B.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
Silice	45,97	42,90	46,46	41,37	46,48	50,00	45,13	17,64	26,38	52,20	48,73	54,59
Acide phosphorique	3,76	7,99	8,23	4,59	8,16	6,56	4,88	7,37	6,20	13,04	2,90	8,01
— sulfurique	6,66	10,94	4,65	10,93	7,52	6,40	7,74	7,97	6,08	3,31	5,35	1,93
Chaux	9,16	13,20	8,91	9,11	5,78	5,09	4,49	2,34	5,87	10,64	11,62	14,36
Magnésie	3,66	9,88	4,50	6,92	15,61	13,01	11,90	3,93	5,48	5,63	5,61	5,30
Potasse	25,50	12,01	10,63	15,99	11,93	13,69	16,97	32,93	31,21	10,09	7,46	11,14
Soude	—	1,39	—	—	0,57	1,33	1,64	—	—	0,80	—	—
Chlorure potassique	3,27	—	7,41	8,96	—	—	—	10,70	11,14	—	16,06	0,84
Chlorure sodique	2,02	1,69	9,21	2,13	3,95	3,92	7,25	17,12	7,64	4,29	2,27	3,83

419. — Analyse des cendres de quelques plantes des champs; par M. Rüling (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 122).

M. Rüling a fait l'analyse des cendres des végétaux suivants :

1° *Agrostemma githago;* 2° le bluet (*centaurea cyanus*) ; 3° la camomille des champs (*matricaria chamomilla*) ; 4° la maroute (*anthemis arvensis*) ; 5° la chélidoine (*chelidonium majus*) ; et 6° l'acore (*acorus calamus*).

Toutes ces plantes recueillies en pleine floraison furent totalement incinérées, hors les racines (à l'exception de l'acore, dont la racine fut incinérée après en avoir enlevé l'épiderme).

L'analyse fut faite d'après la méthode de MM. Fresenius et Will.

COMPOSITION DES CENDRES après déduction du sable et du charbon.	Matricaria chamomilla, n° 1.	Matricaria chamomilla, n° 2.	Anthemis arvensis.	Centaurea cyanus.	Agrostemma githago.	Chelidonium majus.	Acorus calamus.
Cendres pour 100	8,51	9,69	9,66	7,32	13,20	6,85	6,90
Potasse	25,490	32,386	30,577	36,536	22,865	33,111	32,926
Chlorure de potassium	18,493	14,257	7,152	11,880	7,554	3,398	14,657
Chlorure de sodium	»	»	»	»	»	»	2,838
Chaux	19,104	16,421	16,009	15,487	29,266	23,372	11,479
Magnésie	4,942	4,787	3,666	4,561	6,146	5,065	7,709
Oxyde manganoso-manganique	»	»	»	»	»	»	1,418
Phosphate ferrique	2,396	2,396	4,770	2,344	1,800	1,800	2,768
Acide phosphorique	5,113	7,805	9,941	6,593	6,649	15,107	12,341
Acide sulfurique	4,986	4.342	4,604	2,695	2,387	2,248	5,059
Acide carbonique	17,000	15,200	14,300	15,000	18,600	14,200	5,400
Silice	1,653	1,529	6,800	3,291	2,389	1,410	2,398
	99,177	99,123	97,819	98,387	97,656	99,711	98,993

Le bluet et la camomille n° 1 furent recueillis aux environs de Giessen sur un champ de navette (*brassica napus*), dont le sol pris à une profondeur de 2 pieds présente la composition suivante (A)

L'agrostemma githago, la maroute et la camomille n° 2 furent cueillis dans un champ de seigle. L'analyse B fournit la composition de ce sol.

	A.	B.
Silice	85,02	68,060
Oxyde de fer	3,32	8,962
Alumine	6,20	17,920
Chaux	0,42	0,430
Magnésie	0,14	0,133
Potasse	2,84	2,952
Chlore	traces	0,016
Manganèse	id.	
Acides phosphorique et sulfurique	id.	traces
Déficit	2,06	1,527
	100,00	100,000

420. — Cendres du spinacea oleracea; par M. Saalmüller (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 389).

La plante provenait d'un jardin de Giessen; desséchée à 100 degrés elle a donné 19,76 de cendres.

		Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique.
Potasse	19,34	23,43
Soude	20,33	24,63
Chaux	8,79	10,64
Magnésie	6,17	7,47
Oxyde de fer	1,74	2,10
Chlorure de sodium	10,57	12,81
Acide phosphorique	7,07	8,56
Acide sulfurique	3,67	4,44
Silice	4,86	5,88
Acide carbonique	7,41	
Charbon	10,07	
	100,02	99,96

421. — Cendres des feuilles du navet blanc; par M. J. Namur (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 264).

On obtient 9,39 pour 100 de cendres. L'analyse directe donna :

		Déduction faite du charbon et du sable.
Charbon et sable.....	9,385 ...	
Silice.....	5,475 ...	6,144
Acide sulfurique.....	3,566 ...	4,003
Phosphate de fer.....	1,187 ...	1,332
Magnésie.....	6,636 ...	7,447
Potasse.....	26,311 ...	29,529
Soude.....	1,878 ...	2,107
Acide phosphorique.....	1,048 ...	1,176
Chlorure de sodium.....	2,897 ...	3,251
Chaux.....	22,724 ...	25,510
Acide carbonique.....	17,377 ...	19,501
	98,484	100,000

422.— Cendre du trèfle; par M. Horsford (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 391).

Le trèfle (*trifolium pratense*) des environs de Giessen était parvenu à parfaite floraison; on calcina les tiges, les feuilles et les fleurs. Desséché à 100 degrés il a fourni 11,17 pour 100 de cendres.

	Analyse directe.	Déduction faite de l'acide carbonique et du charbon.
Potasse.....	12,164 ...	16,101
Soude.....	30,757 ...	40,713
Chaux.....	16,556 ...	21,914
Magnésie.....	6,262 ...	8,289
Phosphate de fer.....	0,506 ...	0,670
Chlorure de sodium.....	3,573 ...	4,730
Acide phosphorique.....	2,957 ...	3,914
Acide sulfurique.....	0,801 ...	1,063
Acide silicique.....	1,968 ...	2,605
Acide carbonique.....	22,930 ...	
Charbon.....	1,244 ...	
	99,718	100,000

423. — Cendres du lolium perenne et du scirpus lacustris; par M. Fleitmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 389).

Ces plantes provenaient des environs de Giessen, mais de différents sols. La première donna 8,66, la seconde 11,40 de cendres pour 100 de plante séchée à 100 degrés.

Cendres du lolium perenne.

	Résultats de l'analyse. I.	II.
Potasse	27,94	8,23
Soude		13,22
Chaux	8,47	6,18
Magnésie	3,79	
Oxyde de fer	1,44	1,89
Chlorure de sodium	5,29	17,32
Chlorure de potassium	8,75	
Acide phosphorique	11,17	13,38
Acide sulfurique	3,52	2,56
Acide silicique	22,44	22,03
Acide carbonique	1,63	
Charbon	6,70	15,12
	101,14	99,93

Cendres du scirpus lacustris.

	Résultats de l'analyse.
Potasse	12,42
Chaux	5,94
Magnésie	2,09
Oxyde de fer	0,95
Chlorure de sodium	22,24
Chlorure de potassium	3,19
Acide phosphorique	7,69
Acide sulfurique	3,90
Acide silicique	22,83
Charbon	18,34
	99,59

424. — Cendres du froment sain et du froment ergoté ; par M. Petzholdt (*Journal für prakt. Chemie,* t. XXXVIII, p. 48).

100 parties de substance sèche ont donné :

La paille saine.....	5,275	cendres.
La paille ergotée.....	3,220	»
Le grain sain.....	1,900	»
Le grain ergoté.....	2,800	»

Soustraction faite du charbon, du sable et des pertes de manipulation, 1000 parties de ces cendres contenaient :

	Cendre de paille.		Cendre du grain.	
	Saine.	Ergotée.	Sain.	Ergoté.
Potasse.....	154,83 ..	150,33 ..	258,10 ..	266,87
Soude.....	31,34 ..	55,12 ..	26,81 ..	71,94
Chaux.....	35,00 ..	23,23 ..	14,89 ..	38,30
Magnésie.....	traces	traces ..	121,78 ..	116,45
Oxyde de fer et manganèse.....	3,39 ..	3,19 ..	1,48 ..	0,51
Chlore.....	0,37 ..	traces	traces	traces
Acide sulfurique.....	9,44 ..	5,01 ..	0,37 ..	3,10
Acide phosphorique..	40,82 ..	103,87 ..	573,14 ..	500,00
Acide silicique.....	724,32 ..	659,22 ..	3,35 ..	2,58

Malade et sain, le froment analysé était de la même espèce, et avait été récolté dans le même champ.

425. — De la présence de l'alumine dans les cendres du lichen ; par M. Knop (*Journal für prakt. Chemie,* t. XXXVIII, p. 347).

M. Knop a réitéré ses essais, et reconnu que, contrairement à ce qu'il avait jadis avancé avec M. Schnedermann, les cendres du lichen ne contiennent pas d'alumine.

426. — Sur les quantités d'eau contenues dans les bois de chauffage à différentes époques de la coupe ; par M. Eugène Chevandier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XXIII, p. 863).

Nous reproduisons le rapport de M. Brongniart qui donne sous une forme très-substantielle les principaux résultats obtenus par M. Chevandier.

« Après avoir établi et comparé la composition de divers bois, et en avoir déduit la puissance calorifique à l'état de siccité extrême, état qu'on ne peut obtenir que dans des expériences scientifiques, il fallait déterminer jusqu'à quel point les bois employés dans le chauffage s'éloignaient de cet état extrême, lorsqu'on les mettait dans les conditions de dessiccation ordinaire, et comparer les résultats obtenus ainsi avec des bois d'espèces et de qualités diverses, suivant le temps écoulé depuis leur abatage.

« Dans ce but, M. Chevandier a fait couper, dans l'hiver de 1844, près de 200 bûches des diverses espèces de bois qu'il avait déjà soumises à ses expériences précédentes, et prises également dans des conditions d'âge, de sol, et d'exposition très-variées.

« Au bout de six moix, un an, dix-huit mois et deux ans, la quantité d'eau contenue dans ces bois a été déterminée par les procédés déjà employés par l'auteur, dans les recherches dont nous avons rendu compte, et il est arrivé ainsi aux résultats suivants :

« Dans une même espèce et dans les échantillons de même sorte, c'est-à-dire pris sur les mêmes parties de l'arbre, et débités de la même manière, la nature du sol ne paraît avoir aucune influence régulière sur la quantité d'eau contenue dans le bois arrivé à son dernier degré de dessiccation naturelle.

« La quantité d'eau contenue dans les divers échantillons d'une même sorte de bois, présente des différences d'autant plus grandes, qu'on les examine à une époque plus rapprochée de la coupe.

« Les différences deviennent, au contraire, très-faibles, lorsque le bois, ayant perdu toute son eau de végétation, ne contient plus que l'eau qu'il retient, par suite de ses propriétés hygrométriques.

« Le temps nécessaire pour atteindre cet état où le bois peut être considéré comme étant parvenu à la dessiccation la plus complète, qu'il puisse éprouver à l'air libre, dans un hangar bien aéré et à l'ombre, varie suivant la nature des échantillons : ainsi les bois résineux ont toujours atteint cette dessiccation complète au bout de dix-huit mois au plus, et même le plus souvent au bout d'un an.

« Les bois blancs de tremble et de saule, sont aussi parvenus à cet état constant au bout de dix-huit mois ; mais ils ne l'ont pas atteint au bout d'un an.

« Pour les bois durs de hêtre, de chêne, de charme et de bouleau, les différences sont plus marquées : ainsi, le hêtre, quelle que soit la nature des échantillons, bois de quartier, ou rondins de

branches ou de brins de taillis, est parvenu à sa dessiccation naturelle, aussi complète que possible, au bout de dix-huit mois.

« Pour le bouleau et le charme, les bois de quartier seuls, sont arrivés à cet état au bout de dix-huit mois, le rondinage n'y parvient qu'au bout de deux ans ; enfin, dans le chêne, le bois de quartier même n'est pas encore arrivé complétement à un état de siccité, ne variant plus que sous l'influence de l'état hygrométrique de l'air au bout de dix-huit mois ; il continue, ainsi que les échantillons de rondinage, à perdre un excès d'humidité jusqu'à deux ans de coupe.

« Cette dernière expérience est la seule qui puisse être comparée aux expériences faites dans des conditions très-différentes, par Duhamel, et les résultats s'accordent parfaitement : en effet, Duhamel conclut de ses recherches sur le bois de chêne, que ce bois équarri et se rapprochant ainsi des bois de quartier ou refendus, atteint sa dessiccation presque complète à peu près vingt-deux mois après la coupe.

« Quant à la quantité d'eau contenue dans ces bois lorsqu'ils sont arrivés à leur maximum de dessiccation naturelle dans les conditions atmosphériques de l'Europe centrale, elle est, en moyenne :

« De 15 pour 100 dans les bois résineux, quelle que soit la nature des échantillons ;

« De 16 à 20 pour 100 dans les bois blancs, suivant qu'on considère les bois de quartier ou les bois de rondinage, ces derniers conservant toujours plus d'humidité ;

« Enfin de 18 à 20 pour 100 pour les bois durs, dans les mêmes circonstances.

« Ces moyennes, obtenues entre des nombres qui s'écartent peu les uns des autres, permettront, dans les applications à l'industrie, de ramener facilement les bois séchés à l'air libre à leur poids, à l'état de siccité absolue, et, par conséquent, d'introduire, dans le calcul de leurs effets, les données obtenues par l'auteur dans ses recherches précédentes.

« On peut seulement regretter que les premières pesées exécutées par M. Chevandier n'aient été faites que six mois après l'abatage ; de premières pesées faites immédiatement après la coupe des bois auraient peut-être indiqué des variations plus prononcées dans l'eau de végétation, suivant la nature du sol, et permis ainsi de mieux apprécier son influence sur la végétation. »

427. — De l'action des sels ferrugineux solubles appliqués à la végétation; par M. Gris (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1386, et t. XXIII, p. 53).

L'auteur a poursuivi ses recherches sur l'efficacité du sulfate de fer dans le traitement de la chlorose végétale (*Annuaire de Chimie*, 1845, p. 494). Il a constaté de nouveau que les sels ferrugineux solubles, absorbés soit par les spongioles radicellaires de la plante, soit par l'épiderme de ses feuilles stimulent, révivifient la chromule, comme ils révivifient l'hématosine du sang.

M. Gris a opéré sur des plantes des familles naturelles les plus diverses, mais surtout sur des chênes de l'Amérique du Nord, dont quelques-uns présentent la totalité de leurs rameaux dans un état de chlorose plus ou moins avancé. Quelques-uns de ces rameaux sont immergés un instant dans une faible dissolution de chlorure ou de sulfate de fer. Après quelques jours, les feuilles de ces rameaux reverdissent sur la totalité du limbe, ou plus souvent la révivification de la chromule s'annonce par des macules vertes plus ou moins larges, que de nouvelles immersions finissent par rendre confluentes. Le rameau expérimenté reprend peu à peu un air de vie individuelle et une vigueur de végétation qui contraste d'une manière remarquable avec celle des rameaux voisins.

En général, l'animation de la chromule est d'autant plus prompte que la température est plus élevée et que la feuille est plus molle et plus celluleuse. Parfois apparente au bout de deux jours, elle se fait souvent attendre huit, quinze, vingt jours, très-rarement au delà. Au-dessous de 10 degrés, les effets sont nuls ou presque insensibles.

Tous les sels autres que le sel de fer sont impuissants pour produire sur la chromule des effets analogues.

428. — Sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes; par M. Louyet (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 94).

Cette note rappelle des faits que nous avons déjà mentionnés (voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 685). L'auteur n'y ajoute rien de nouveau et discute simplement la question d'absorption de l'acide arsenieux par les plantes.

429. — Sur l'absorption des substances minérales par les racines; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 940).

Lorsqu'un végétal plonge dans une dissolution aqueuse, il n'y a

pas une simple absorption des sels dissous; il s'établit un double courant, et tandis que le sel de la dissolution passe dans la plante, les sels de la plante le remplacent dans la dissolution.

M. Bouchardat a choisi, pour ses expériences, des plantes qui vivent dans l'eau, la menthe aquatique par exemple. Cette plante lui semble préférable au *polygonum persicaria* et *au bidens cannabina* qui avaient été choisis par Théodore de Saussure. Il a constaté que les racines qui plongent dans l'eau absorbent indifféremment et dans la même proportion toutes les substances dissoutes, pourvu que la solution soit étendue et n'exerce aucune action sur les tissus végétaux. Le mouvement qui porte sur la sécrétion, présente au contraire de grandes différences. Dans une expérience, de l'eau distillée contenant 1 gramme de sulfate de soude et 1 gramme de chlorure de sodium, reçut un polygonum persicaria; quand la moitié de la dissolution eut été absorbée, M. Bouchardat trouva dans l'autre moitié des quantités notables de sel de chaux.

430. — De l'action délétère produite sur la végétation par les acides très-étendus et par l'urine très-diluée; par M. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 157).

La végétation qui environne Dieuze a reçu une atteinte funeste des émanations acides, que verse dans l'atmosphère sa fabrique de produits chimiques. M. Braconnot vient de reconnaître qu'il suffisait de quantités minimes d'acide sulfurique ou hydrochlorique ajoutées à l'eau pour flétrir rapidement des rameaux et des tiges, qui se conservent assez longtemps dans l'eau pure. Mais ce qui n'est pas moins remarquable, c'est que l'urine de l'homme, récente ou putréfiée, lors même qu'elle est très-diluée, exerce une action très-délétère. Nous ne citerons qu'une expérience : le 14 juillet, dans une carafe contenant 1 litre d'eau de pluie, dans laquelle M. Braconnot avait mêlé 30 grammes d'urine putréfiée, il a fait tremper par leur racine deux jeunes haricots, et dans une autre carafe ne contenant que de l'eau de pluie, il a mis deux plantes semblables. Le 17 juillet, les feuilles des haricots de la première carafe se faisaient remarquer par leur flaccidité ; le 19 juillet, elles étaient flétries, et quelques-unes commençaient à se dessécher, tandis que les deux autres plantes, conservées dans l'eau de pluie, continuèrent à y végéter ; elles avaient même déjà poussé dans ce liquide des racines longues de près de 1 décimètre.

Le 28 juillet, elles étaient encore dans un état satisfaisant.

Voyant que ces effets délétères étaient produits par de l'eau retenant si peu d'urine, l'auteur a voulu s'assurer si, en diminuant la proportion de celle-ci, son action nuisible sur la végétation serait encore apparente.

Le 19 juillet, 10 grammes d'urine putréfiée ont été étendus de 1 litre d'eau de pluie; dans ce mélange, contenu dans une carafe, on y a placé deux jeunes haricots munis de leurs racines; ils s'y sont maintenus pendant deux ou trois jours sans paraître souffrir; mais le 23 juillet, les feuilles de ces plantes étaient jaunâtres, flasques, pendantes et se chiffonnèrent par un commencement de dessiccation. L'auteur est persuadé qu'une plus petite dose d'urine que celle qu'il vient d'indiquer serait encore nuisible aux plantes; mais il n'a pas poussé plus loin ses recherches.

431. — Sur la respiration des plantes; par M. Goldmann (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVII, p. 125).

Ces expériences confirment la production de l'oxygène aux dépens de l'acide carbonique contenu dans l'eau. La formation d'oxygène est d'autant plus abondante, que la proportion d'acide carbonique est plus grande. La présence des acides tartrique et citrique et celle du sucre ont diminué notablement le dégagement d'oxygène : toutefois, comme ce gaz a continué de se produire, l'auteur pense (ce qui n'est nullement démontré, à notre avis, par les petites quantités de gaz obtenues) que ces substances ont contribué au dégagement de l'oxygène.

432. — Sur les gaz contenus dans les plantes; par M. Gardner (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 425).

L'analyse des gaz contenus dans le tissu de certains végétaux a fourni les résultats suivants :

Six analyses des gaz contenus dans le datura stramonium ont donné en moyenne 87,5 azote, 12,5 oxygène et pas d'acide carbonique.

Le gaz de l'herbe de gazon consistait en 86,1 azote et 13,9 oxygène. Il ne renfermait pas d'acide carbonique et avait été recueilli, comme le précédent, en plein jour.

M. Gardner conclut de tout un système d'expériences, que les tissus des plantes sont soumis dans leurs rapports avec les gaz aux lois générales de la diffusion.

433. — De l'influence du sol relativement à l'action des poisons sur les plantes; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 674).

La nature du sol a une influence considérable sur l'action que les plantes reçoivent de certaines substances toxiques. La résistance à l'action délétère est d'autant plus grande, que la terre est de meilleure qualité.

Des sensitives, des menthes, des maïs, des blés, des haricots plongés dans des dissolutions à $\frac{1}{200}$ de carbonate, nitrate, chlorhydrate d'ammoniaque, chlorhydrate de morphine, de quinine, nitrate de potasse, sulfate ferreux, dans des dissolutions saturées d'essence, y périssent après quelques jours; lorsque ces plantes croissent dans le sable, elles résistent beaucoup plus longtemps à l'action de ces agents. Elles succombent moins promptement encore dans de la mauvaise terre; elles sont très-tardivement et très-peu affectées lorsque, croissant dans la bonne terre, elles sont arrosées avec les mêmes dissolutions.

434. — Recherches sur le développement successif de la matière végétale dans la culture du froment; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 162).

Cette question simple était encore fortement controversée; M. Boussingault vient d'y apporter, comme de coutume, l'autorité des faits, et d'y introduire la meilleure de toutes les solutions, celle d'une expérience habilement conduite.

Son procédé consiste à choisir dans un champ une place où la végétation semble uniforme : le 19 mai, il y arracha 450 plants qui furent lavés, desséchés, pesés et analysés; le 9 juin, au moment de la floraison du froment, nouvel arrachement de 450 tiges; même opération que la précédente : le 15 août, époque de la moisson, 450 plants furent encore soumis à la même épreuve.

En supposant que la végétation ait continué sans interruption, depuis le 1er mars jusqu'au 15 août, on trouve que les résultats principaux obtenus par M. Boussingault peuvent se représenter par le tableau suivant :

ÉPOQUES DE LA VÉGÉTATION.	Nombre de jours écoulés.	ACCROISSEMENT EN UN JOUR ET SUR UN HECTARE.			
		Poids de la matière végétale sèche.	En carbone.	En azote.	En matières minérales.
Du 1er mars au 19 mai.....	79	$6^k,82$	$2^k,75$	$0^k,12$	$0^k,28$
Du 19 mai au 9 juin.....	21	92 ,95	35 ,75	0 ,54	1 ,92
Du 9 juin au 15 août.....	56	36 ,34	13 ,00	0 ,33	2 ,16
Assimilation moyenne par jour.....	»	28 ,95	10 ,88	0 ,25	1 ,18

135. — Remarques sur la végétation ; par M. Mitscherlich (*L'Institut*, n° 630, p. 35).

M. Mitscherlich a observé deux échantillons de *billbergia zebrina*, renfermés dans un grand vase en verre, rendu parfaitement imperméable à l'air, au moyen d'une plaque en verre dépoli et de différents luts. Depuis 1841, ces plantes se sont développés dans ce vase comme à l'air libre. Un des exemplaires a fleuri en cet état, et toutes, en 1842, ont commencé à donner des rejetons qui se sont développés en grandes plantes indépendantes, avec les feuilles aussi grandes que celles de la plante mère et d'un vert pur et intense. Le développement de ces nouvelles plantes a donc eu lieu entièrement aux dépens de la plante mère. Sur le fond du vase, il y a de l'eau qui, charriée des racines aux feuilles, s'évapore et ruisselle sur les parois du vase pour revenir aux racines.

M. Mitscherlich possédait aussi des cornues et des ballons, dont les uns renfermaient de la bière, d'autres de la bière et du pain, d'autres de la bière et de la levure. Moitié de ces vases ont été laissés ouverts, et les autres fermés avec du papier à filtrer, quelques ballons même avec du papier double. Dans les vases ouverts, il s'est formé promptement de la moisissure et des végétations analogues ; dans ceux fermés avec du papier, il n'est survenu aucun changement (si ce n'est dans ceux qui renfermaient de la levure, où il s'est formé un chapeau), et depuis un an aucune trace de moisissure ou de plantes, qu'on a vues se développer dans les vases ouverts, n'a encore apparu. Cette expérience, facile à répéter, démontre que la le-

vure ne se transforme pas en moisissure et autres plantes du même genre, et qu'une seule couche de papier à filtrer, quand on opère dans une cornue, suffit pour s'opposer à l'introduction de ces cryptogames, qui, par conséquent, dans les cas ordinaires, ne peuvent pas exister sans ensemencement.

436. — Purification de l'acide hippurique; par M. A. Bensch (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 267).

On évapore l'urine de cheval fraîche, et de préférence celle du matin, jusqu'au huitième de son volume; on précipite à froid par l'acide hydrochlorique, et l'on exprime fortement le précipité, que l'on met dans 10 volumes d'eau bouillante, avec un excès de lait de chaux. On filtre, on exprime, on ajoute ensuite de l'alun en solution, jusqu'à ce que toute réaction alcaline disparaisse. Alors on refroidit à 40 degrés, et l'on verse du bicarbonate de soude dissous jusqu'à ce que tout précipité cesse. On filtre de nouveau, on exprime, et le liquide clair reçoit une addition d'acide hydrochlorique.

On finit par dissoudre l'acide hippurique dans l'eau bouillante, et l'on achève de le décolorer par du charbon : l'acide cristallise incolore.

437. — Nouvelles recherches sur l'acide hippurique, l'acide benzoïque et le sucre de gélatine; par M. Dessaignes (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVII, p. 50).

On sait que l'acide hippurique donne facilement naissance à l'acide benzoïque : cette production se remarque surtout dans l'action prolongée des acides; mais, quel arrangement les autres éléments de l'acide hippurique prennent-ils? M. Dessaignes a reconnu qu'il ne se fait que de l'acide benzoïque et du sucre de gélatine : ce dernier reste combiné à l'acide qu'on emploie : sulfurique, hydrochlorique, nitrique ou oxalique.

L'acide hippurique ayant pour formule :

$$C^{18}H^{8}AzO^{5}, HO$$

si l'on en retranche l'acide benzoïque hydraté :

$$C^{14}H^{5}O^{3}, HO,$$

on a pour reste :

$$C^{4}H^{3}AzO^{2}.$$

En ajoutant de l'eau à ce reste, on compose le sucre de gélatine, quelle que soit d'ailleurs la formule qu'on adopte pour le représenter :

$$C^4H^3AzO^2 \times 2 + 3HO = C^8H^7Az^2O^5,\ 2HO. \text{ — M. Mulder.}$$
$$C^4H^3AzO^2 \times 4 + 6HO = C^{16}H^{15}Az^4O^{11},\ 3HO. \text{ — M. Boussingault.}$$
$$C^4H^3AzO^2 + 2HO = C^4H^5AzO^4. \text{ — M. Laurent.}$$

M. Dessaignes n'avait d'ailleurs pas encore analysé le sucre de gélatine ainsi obtenu. Il se contentait de signaler la combinaison avec les acides.

Mais M. Horsford a exécuté sur le sucre de gélatine ainsi obtenu, un travail étendu que nous donnons en grande partie.

La potasse et la soude en excès décomposent aussi, suivant les indications de M. Dessaignes, l'acide hippurique en acide benzoïque et en sucre de gélatine.

L'acide sulfurique, étendu de deux fois son volume d'eau, paraît très-propre à opérer la métamorphose. On fait bouillir vingt minutes, puis on sépare l'acide benzoïque par le refroidissement, tandis qu'on sature l'acide sulfurique avec de la craie ou du carbonate de plomb. Le sucre de gélatine reste en solution.

L'acide hydrochlorique réussit aussi très-bien : l'acide oxalique exige une ébullition de deux heures. L'acide nitrique donne en même temps de l'acide benzoïque et de l'acide nitrosaccharique de MM. Mulder et Boussingault.

438. — Décomposition de la colle par l'acide chromique; par M. A. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 1).

La réaction se fait avec les proportions suivantes : 2 parties de colle forte du commerce, 8 parties de bichromate de potasse, 15 parties d'acide sulfurique et 50 parties d'eau.

Cette proportion est celle que M. Marchand indique comme la plus avantageuse pour la production de l'acide prussique ; cependant on peut sans inconvénient prendre un peu moins d'acide sulfurique, mais on ne peut augmenter la quantité de colle ou d'eau sans s'exposer à voir l'opération manquer. Dans ce dernier cas, il ne se forme que de l'acide formique, et l'on n'obtient pas les produits volatils qui se forment avec le mélange précédemment indiqué.

On fait d'abord détremper la colle dans l'eau ; on verse ensuite l'acide sulfurique ; par suite de la chaleur produite, la colle se divise avec facilité, et quand elle est refroidie, on porte cette solution

dans la cornue où se trouve déjà le chromate de potasse finement pulvérisé. La distillation marche sans peine quand on a soin de ne pas laisser la liqueur bouillir trop fort ; cette liqueur devient toujours de plus en plus verte, et quand enfin elle commence à écumer, on arrête l'opération. Le résidu, à quelque moment de la distillation qu'il ait été examiné, n'a jamais offert de trace de sucre de gélatine. Le produit de distillation est blanchâtre et d'une réaction acide ; il a une forte odeur d'acide prussique qu'on y trouve en grande quantité.

Le liquide fut agité avec de l'oxyde de mercure, puis distillé. L'acide prussique, combiné avec l'oxyde de mercure, resta comme résidu, et il se trouva aussi un peu d'acide formique décomposé. Les premiers produits de la rectification avaient une forte odeur d'huile essentielle.

L'existence de l'acide prussique fut mise hors de doute par l'analyse de la combinaison cyanurée, qui consistait en oxycyanure de composition définie et bien connue :

$$HgC^2Az + HgO.$$

Quant aux produits acides, ils furent aussi déterminés avec un soin extrême. M. Schlieper y reconnut l'acide acétique, l'acide valérianique et l'acide benzoïque ; mais il découvrit en outre, dans les parties volatiles non acides, des principes de nature nouvelle dont les réactions feront connaître toute l'importance.

Huiles essentielles fournies par la colle.

Ces huiles sont contenues dans le premier produit de la distillation. Ce produit fut lui-même redistillé à plusieurs reprises, et l'on ne recueillit jamais que les premières portions. En dernier lieu, on obtient une liqueur aqueuse à la surface de laquelle le produit volatil se sépare en couche huileuse ; on sature par du chlorure de calcium, et l'on rectifie plusieurs fois.

Ainsi desséché, ce produit huileux est encore un mélange de deux corps, et même d'un troisième en très-petite quantité. Il fut décanté du chlorure de calcium, transvasé et versé dans une cornue munie d'un thermomètre. A 68°, la liqueur commença à bouillir ; mais le thermomètre monta rapidement à 72°, et y resta quelque temps, puis ne monta que lentement vers 90°. Alors le récipient fut changé, le second produit fut recueilli entre 90 et 110°, le troisième entre 110 et 140°.

Le premier et le dernier produit de la distillation étaient les deux principales substances du mélange huileux. Le dernier fut redistillé; le point d'ébullition monta rapidement à 122°, où il s'arrêta quelque temps; il s'éleva ensuite lentement jusqu'à 130°. Le produit volatil de 122 à 130° fut à son tour spécialement distillé et passa de 122 à 127°, où le point d'ébullition fut constant. Considérant alors ce corps comme pur et y reconnaissant des relations intimes avec la série valérianique, M. Schlieper le nomma *valéronitrile.*

Le premier produit recueilli de 68 à 90°, est en beaucoup plus grande quantité, mais ausssi plus difficile à purifier; il contient toujours de petites quantités de valéronitrile. Dans la première distillation, le point d'ébullition monta de 68 à 76°; dans la seconde, à 71°. Le corps considéré alors comme pur a été nommé, par M. Schlieper, *valéracétonitrile.* Il contient, en effet, les éléments de l'acide acétique et du valéronitrile; ses propriétés confirment cette dénomination. La ressemblance de ces deux produits va si loin qu'on pourrait étudier les propriétés de l'un et de l'autre corps sur un mélange des deux; la différence se bornerait en définitive à la composition, à la volatilité et au mode de décomposition par les alcalis. D'un côté, l'on n'obtient que de l'acide valérianique et de l'ammoniaque, tandis que de l'autre on obtient en outre de l'acide acétique.

Valéronitrile.

L'analyse ne laisse aucun doute sur la formule $C^{10}H^{9}Az$. C'est ainsi de l'acide valérianique supposé anhydre $C^{10}H^{9}O^{3}$ dans lequel O^{3} est remplacé par Az. Il suffit donc que 3 équivalents d'eau viennent s'y ajouter pour que le valéronitrile se décompose en ammoniaque et en acide valérianique. C'est ce que les alcalis opèrent avec la plus grande facilité.

Ce corps est une huile très-fluide, limpide et incolore, et n'ayant qu'une densité de 0,81. Il s'en dissout très-peu dans l'eau; il se distille facilement avec les vapeurs d'eau; sa réaction est neutre, sa saveur aromatique et brûlante; son odeur forte rappelle celle de l'hydrure de salicyle. Mis en contact avec un corps en ignition, il brûle avec une flamme blanche sans produire de suie, et laisse sur le papier une tache grasse passagère. Les acides nitrique et hydrochlorique n'agissent point sur cette huile; l'acide sulfurique concentré la décompose. L'ammoniaque n'opère aucune altération.

Le valéronitrile se dissout en toute proportion dans l'alcool et l'éther, et bout à 125°. Le chlore et le brome le décomposent sous l'influence des rayons solaires.

M. Schlieper n'a pu, faute de matière, pousser plus loin son examen.

Valéracétonitrile.

Ce corps a pour formule :

$$C^{26}Az^2H^{24}O^6.$$

Ce groupement n'indique en aucune façon l'équivalent que M. Schlieper n'a pu déterminer ; mais on peut très-bien en déduire la transformation essentielle du produit en ammoniaque, et en acides acétique et valérianique :

$$2(C^{26}H^{24}Az^2O^6) = \begin{cases} 4(C^{10}H^9Az) \\ 3(C^4H^4O^4) \end{cases}$$

et il faut en conséquence que 9 équivalents d'eau viennent s'ajouter à 2 équivalents de ce corps pour former :

4	équivalents	d'acide valérianique,
3	id.	d'acide acétique,
4	id.	d'ammoniaque.

Cette décomposition s'opère avec la plus grande facilité à froid ou à chaud, au contact des alcalis même les plus faibles.

Cette huile a une densité de 0,79; son point d'ébullition est entre 68 et 70°. Du reste, tout ce qui vient d'être dit pour le valéronitrile peut être répété de point en point pour les propriétés du valéracétonitrile.

Les quantités obtenues ne suffisaient pas pour un plus ample examen.

M. Schlieper a étudié le produit distillé de 80 à 110°. C'est un mélange des deux précédents.

Il mentionne encore un produit pesant qui a une odeur de cannelle, et qui apparaît en dernier lieu dans la distillation. Son point d'ébullition se fixe à 200°. Mais la quantité obtenue étant trop minime pour permettre une analyse, il se borne à indiquer quelques réactions.

Cette huile est épaisse et incolore ; bouillie avec les alcalis, elle

ne s'altère nullement non plus qu'avec l'acide sulfurique. L'acide nitrique l'oxyde, l'ammoniaque est sans influence. L'auteur a en vain essayé d'en tirer de l'acide benzoïque En contact avec le chlore au soleil, il se sépare de l'acide hydrochlorique, et se forme une substance blanche solide insoluble dans l'éther.

Cette combinaison chlorée distillée avec l'eau de potasse, se colore en rouge de sang, et une partie de l'huile passe dans le récipient. Le résidu alcalin, saturé d'acide, répand une odeur d'hydrate de phényle et sépare une résine brune.

439. — Sur le sucre de gélatine; par M. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 789). — **Même sujet;** par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVIII, p. 294).

L'analyse d'un sucre de gélatine bien cristallisé a donné à M. Laurent des nombres qui s'accordent très-exactement avec la formule $C^4H^5AzO^4$. M. Mulder double cette formule et représente de la manière suivante les combinaisons que forme l'acide nitrosaccharique :

Sucre de gélatine.....	$C^8H^8Az^2O^6$, 2HO
Acide nitrosaccharique....	$C^8H^8Az^2O^6$, $2AzO^5$, 4HO
Combinaisons salines 1°...	$C^8H^8Az^2O^6$, $2AzO^5$ + 3MO, HO
2°...	+ 2MO, 2HO
3°...	+ MO, 3HO

Nous renvoyons encore ici au travail de M. Horsford.

440. — Sur le sucre de gélatine et quelques-uns de ses produits de décomposition; par M. E. N. Horsford (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 1).

Après avoir relevé avec soin toutes les recherches qui ont été exécutées sur le sucre de gélatine, M. Horsford entreprend une étude complète de ses combinaisons et de son mode d'affinité.

L'analyse du sucre de gélatine ou glycocolle ne doit plus laisser aucun doute : il renferme $C^4H^5AzO^4$.

Les analyses de M. Horsford concordent pleinement sur ce point avec les dernières indications de M. Mulder et de M. Laurent : 1 équivalent d'eau disparaît souvent de la formule à la suite des combinaisons ; mais il est impossible de rien enlever au sucre de gélatine cristallisé par l'application directe de la chaleur. Une tempé-

rature prolongée à 150 degrés, n'amène pas de perte appréciable, et à 170 degrés la matière commence à brunir; en même temps des produits gazeux se forment et, à 190 degrés, quelques parties étaient entièrement carbonisées, d'autres seulement fondues pouvaient de nouveau cristalliser.

Préparation du sucre de gélatine.

L'auteur prit de l'acide hippurique préparé d'après la méthode de M. Bensch, en beaux cristaux, parfaitement blancs, et longs de 1 pouce sur 1 à 2 lignes de diamètre.

3 à 4 onces de cet acide furent introduites dans un matras de la capacité d'un litre avec un poids quadruple d'acide chlorhydrique concentré, et le tout fut chauffé sur la lampe à esprit-de-vin jusqu'à dissolution complète. On continue ensuite de chauffer lentement, en ajoutant de l'eau une demi-heure après la solution achevée. A cette époque, il se dépose de l'acide benzoïque sous la forme de gouttes huileuses, qui, par le refroidissement du liquide se prennent en une masse cristalline soyeuse, difficile à détacher. L'hydrochlorate de glycocolle demeure dissous dans l'eau. Après que la plus grande partie de l'acide benzoïque a cristallisé par l'effet du refroidissement, on verse tout le contenu du matras sur un filtre, et on lave jusqu'à ce que le liquide qui passe n'ait plus de saveur acide. Alors on l'évapore au bain-marie, dans une capsule de porcelaine, presque jusqu'à siccité; la plus grande partie des acides chlorhydrique et benzoïque se dégage. On ajoute de nouveau de l'eau, on évapore encore, et on répète deux ou trois fois cette opération. L'hydrochlorate de glycocolle finit par rester pur. On ajoute alors de l'ammoniaque jusqu'à ce que la liqueur ait une réaction alcaline, puis, en y versant de l'alcool absolu, on obtient un précipité blanc de glycocolle, consistant en très-petits cristaux; la liqueur retient encore des traces d'acide benzoïque et de sel ammoniac. Comme le glycocolle est peu soluble dans l'alcool, mais qu'il se dissout aisément dans celui qui contient du chlorure ammonique, il est bon de laisser la liqueur en repos et quelque temps après on met le précipité sur le filtre et on le lave avec de l'alcool absolu jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne précipite plus par le nitrate d'argent.

Propriétés du sucre de gélatine.

Le glycocolle ainsi obtenu a une saveur sucrée, moins forte ce-

pendant que celle du sucre de canne. Il est inodore et sans action sur les papiers réactifs. Il se dissout dans 4,24 à 4,35 parties d'eau froide. Il est plus soluble dans l'alcool aqueux, à chaud qu'à froid, et presque insoluble dans l'alcool absolu, ainsi que dans l'éther.

Lorsqu'on le chauffe avec une dissolution concentrée de potasse, la liqueur prend, en dégageant de l'ammoniaque, une magnifique couleur rouge de feu, qui cependant disparaît si l'on continue de chauffer. La même couleur se montre quand on le chauffe avec de l'hydrate barytique ou de l'oxyde plombique.

Une très-petite quantité de glycocolle mêlée à une dissolution de sulfate de cuivre empêche la précipitation de l'oxyde par la potasse, et la liqueur prend une couleur bleue caractéristique. Si l'on fait bouillir une solution de glycocolle avec de l'oxyde de cuivre, celui-ci se dissout, la liqueur acquiert la même couleur bleue, et par le refroidissement elle donne des cristaux en aiguilles déliées.

Avec l'azotate mercureux on obtient un précipité de mercure métallique.

Une dissolution concentrée de glycocolle dans l'alcool aqueux ou dans l'eau, donne par l'évaporation spontanée des cristaux qui appartiennent au système monoclinométrique.

Combinaisons avec l'acide chlorhydrique.

Hydrochlorate neutre de glycocolle, $C^4H^4AzO^3$, HCl, HO. — On obtient ce sel, comme il vient d'être dit, en faisant bouillir ensemble l'acide hippurique et l'acide chlorhydrique. La liqueur filtrée, évaporée avec soin jusqu'à consistance de sirop, puis laissée en repos, se remplit par le refroidissement de longs prismes plats, d'une transparence parfaite et du plus bel éclat, qu'on obtient purs en décantant le liquide et lavant les cristaux avec de l'alcool. Le liquide décanté redonne encore des cristaux une ou deux fois, si on l'évapore de la même manière.

Le sel attire peu à peu l'humidité de l'air et tombe en déliquescence. Ses cristaux se conservent longtemps au-dessus de l'acide sulfurique.

Sa saveur est acide et faible, mais sensiblement styptique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool aqueux, peu soluble dans l'alcool absolu.

1er *Hydrochlorate basique de glycocolle*, $2(C^4H^4AzO^3, HO)$ HCl. — On l'obtient en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolu-

tion aqueuse concentrée de glycocolle faite à froid, et versant ensuite de l'alcool dans la liqueur jusqu'à ce qu'elle se trouble légèrement. Il ne tarde pas à se produire des cristaux parfaitement transparents et réguliers, dont on accroît le nombre en ajoutant de temps en temps de l'alcool goutte à goutte. Ce sont des prismes rhomboïdaux, non déliquescents à l'air. Ils ont une saveur agréable, à la fois acide et sucrée. La dissolution rougit le tournesol.

2e *Hydrochlorate basique de glycocolle*, $2(C^4H^4AzO^3,HO)+HCl$. —On se le procure en faisant dissoudre le glycocolle dans l'acide chlorhydrique, et laissant cristalliser tranquillement.

3e *Hydrochlorate basique de glycocolle*, $3(C^4H^4AzO^3)+2HCl+2HO$. — On verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution aqueuse de glycocolle, et on laisse cristalliser. Ce sel a été aussi obtenu en mettant le glycocolle fondu en contact avec l'acide chlorhydrique gazeux, dans un appareil convenable : le glycocolle fond dans l'atmosphère de gaz à une température de 150 à 190 degrés, et l'absorption du gaz est accompagnée d'un dégagement d'eau. Le glycocolle prend ordinairement une faible couleur verte, ce qui tient sans doute à un peu de matière décomposée.

4e *Hydrochlorate basique de glycocolle*, $3(C^4H^4AzO^3)+2HCl+HO$. — On l'obtient, comme le précédent, en laissant cristalliser une dissolution acide, et en faisant passer du gaz acide chlorhydrique sur du glycocolle fondu.

En mêlant de l'alcool absolu saturé d'acide chlorhydrique avec une dissolution de glycocolle dans l'alcool aqueux chaud, la liqueur évaporée donna de petits cristaux prismatiques, qui s'humectaient avec la plus grande promptitude et entraient en fusion. Ils se dissolvaient même dans l'alcool absolu. Cette dernière circonstance fait présumer à l'auteur qu'ils étaient un sel double de glycocolle et d'éther hydrochlorique; il a analysé un sulfate analogue.

Combinaisons avec l'acide sulfurique.

Elles sont encore plus nombreuses que celles de l'acide chlorhydrique.

Sulfate anhydre de glycocolle, $C^4H^4AzO^3, SO^3$. — Si l'on dissout le glycocolle dans de l'alcool aqueux chaud, qu'après le refroidissement on ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique, puis qu'on laisse le tout tranquille, il se forme au bout de quelques jours de beaux prismes longs, mais minces, terminés par une sur-

face plane. On obtient des tables extrêmement minces, du plus beau brillant.

Ce sel est soluble dans l'eau et l'alcool aqueux chaud, mais complétement insoluble dans l'alcool absolu et l'éther. Il a une saveur acide, et rougit le papier de tournesol. Il ne change point à l'air, et ne perd rien de son poids à 100 degrés.

Sulfate de glycocolle monohydrique, $C^4H^4AzO^3,SO^3,HO$. — On l'obtient de la même manière que le précédent, seulement, en faisant bouillir la dissolution avec l'acide sulfurique. Il cristallise en prismes courts, semblables à ceux du sulfate de cuivre, et qui, malgré leur petitesse, sont parfaits et très-beaux.

1er *Sulfate basique de glycocolle*, $3(C^4H^4AzO^3,HO) + 2SO^3,HO$. — Quand on ajoute un excès d'acide sulfurique à une dissolution de glycocolle dans l'alcool aqueux, on trouve sur le fond du vase, au bout de vingt-quatre heures, de longs cristaux prismatiques rectangulaires, dont la forme ne change pas alors même que l'on a un grand excès d'acide. Leur saveur et leur réaction sont acides. Ils ne s'altèrent point à l'air.

M. Horsford admet encore les sulfates suivants bien qu'ils n'aient pas été soumis à une analyse rigoureuse. Ils accompagnaient la production du sulfate neutre d'hydrate de glycocolle.

2e *Sulfate basique*, $3(C^4H^4AzO^3) + 2SO^3 + HO$. — La formule de ce sel diffère de celle du précédent par la quantité d'eau. Tous deux ayant été desséchés à l'air sur de l'acide sulfurique, sans qu'ils subissent de changement, la différence doit avoir été produite par le degré de concentration ou par la température.

3e *Sulfate basique de glycocolle*, $3(C^4H^4AzO^3,HO) + SO^3 + aq.$ — En cristaux obtenus d'un mélange des dissolutions des deux sulfates basiques précédents.

Glycocolle et sulfate d'oxyde d'éthyle, $C^4H^4AzO^3,HO + C^4H^5O,SO^3$. — L'auteur n'a pu découvrir les conditions qui président à la production de cette combinaison.

Nitrate de glycocolle, $C^4H^4AzO^3,HO + AzO^5,HO$. — M. Braconnot a obtenu cette combinaison en mettant du sucre de gélatine en contact avec l'acide nitrique. Le nitrate ainsi obtenu a donné naissance aux premières combinaisons de sucre de gélatine analysées par M. Mulder et par M. Boussingault.

M. Dessaignes a obtenu cette combinaison d'une manière directe en traitant l'acide hippurique par l'acide nitrique. M. Horsford la

prépare en dissolvant le glycocolle dans l'acide azotique, et laissant la liqueur en repos sur de l'acide sulfurique. Quelquefois il a obtenu de grands cristaux tabulaires, appartenant au système monoclinométrique, mais plus souvent des cristaux aciculaires, surtout quand la liqueur avait été chauffée.

Le sel ne s'humecte pas à l'air : il a une saveur et des réactions acides.

Oxalate de glycocolle, $C^4H^4AzO^3, + C^2O^3,HO$. — Une dissolution aqueuse de glycocolle et d'acide oxalique, évaporée sur un verre de montre, donne des cristaux rayonnants comme ceux de la wavellite. Si l'on ajoute de l'alcool à une dissolution de glycocolle dans un excès d'acide oxalique aqueux, la liqueur devient laiteuse, et dépose de l'oxalate de glycocolle. En ajoutant peu à peu de petites quantités d'alcool, on obtient des cristaux de la plus grande beauté comme ceux de toutes les combinaisons de glycocolle. M. Dessaignes a obtenu directement le sel en décomposant l'acide hippurique par l'acide oxalique.

Acétate de glycocolle, $C^4H^4AzO^3, + C^4H^3O^3,3HO$. — On l'obtient en dissolvant du glycocolle dans l'acide acétique et ajoutant goutte à goutte de l'alcool jusqu'à ce que la liqueur se trouble.

Tartrate de glycocolle. — Quand on dissout le glycocolle dans l'acide tartrique et qu'ensuite on ajoute de l'alcool absolu en excès, il se précipite une liqueur oléagineuse, qui ne change pas si on l'agite à plusieurs reprises avec de l'alcool et de l'éther. Cette huile se dessèche, sur un verre de montre, en une masse d'apparence gommeuse, qui n'a point été examinée.

Palmitate de glycocolle. — Une dissolution d'acide palmitique et de glycocolle dans l'alcool aqueux chaud, se divise par le refroidissement en deux couches dont la supérieure, d'abord oléagineuse, devient solide plus tard, tandis que l'inférieure donne des cristaux en lamelles blanches et soyeuses. La couche supérieure solide est facile à enlever ; on presse les cristaux dans du papier de soie, et on les fait sécher sur de l'acide sulfurique.

Glycocolle et chlorure platinique, $C^4H^4AzO^3, PtCl^2 + 2HO$. — Si à une dissolution aqueuse de glycocolle on ajoute d'abord une solution concentrée de chlorure platinique avec excès d'acide, puis de l'alcool absolu goutte à goutte, elle se trouble, et peu de temps après on trouve sur les parois du vase des cristaux réguliers, d'un rouge cerise. En évaporant la dissolution aqueuse sur de l'acide sul-

furique on obtient, au bout d'un laps de temps plus long, des groupes de cristaux prismatiques. Ces cristaux exposés à l'air, prennent à la surface une teinte plus claire, résultat évident d'une perte d'eau.

Glycocolle et chlorure barytique, $C^4H^4AzO^8$, BaCl, 2HO. — On dissout des équivalents égaux de chlorure barytique et de glycocolle dans le moins possible d'eau chaude : par un refroidissement lent, il se produit des cristaux prismatiques d'une grande beauté, qui paraissent appartenir au système rhombique. En ajoutant de l'alcool à la liqueur, on obtient des aiguilles minces et plates. Le sel est soluble dans l'eau plus à chaud qu'à froid. Il a une saveur amère. Sans action sur les couleurs végétales, il ne change point à l'air.

Glycocolle et chlorure potassique, $C^4H^4AzO^3$, KCl. — On obtient cette combinaison en dissolvant du glycocolle et du chlorure potassique dans l'eau et faisant évaporer sur l'acide sulfurique. Lorsque la liqueur est devenue très-concentrée, elle se remplit entièrement d'aiguilles déliées, qui s'humectent à l'air avec une grande facilité.

Glycocolle et chlorure sodique. — Une dissolution aqueuse concentrée de glycocolle et de chlorure sodique à laquelle on ajoute de l'alcool absolu, donna au bout de quelque temps des cristaux qui ne furent point examinés.

Glycocolle et chlorure stannique. — Si l'on dissout du glycocolle dans le moins possible d'eau et qu'on ajoute du chlorure stannique, des cristaux se produisent au bout de quelque temps.

Glycocolle et hydrochlorate de berbéerine, $C^4H^4AzO^3$, $C^{42}H^{18}AzO^9$ + HCl. — On mêle ensemble une dissolution alcoolique chaude d'hydrochlorate de berbéerine et une dissolution alcoolique concentrée de glycocolle. Par le refroidissement, le tout se prend en une masse d'aiguilles déliées, d'une belle couleur orangée. On le lave avec de l'eau dans laquelle le glycocolle est soluble et le sel de berbéerine insoluble.

Glycocolle et potasse. — Si l'on dissout du glycocolle dans une lessive étendue de potasse et qu'on évapore en consistance sirupeuse, au bain-marie, on obtient de longues et minces aiguilles qu'il faut laver rapidement avec de l'alcool chaud, parce qu'elles tombent promptement en deliquium à l'air, même sur l'acide sulfurique. Leur dissolution aqueuse a une forte réaction alcaline.

Glycocolle et hydrate barytique. — Quand on broie du glyco-

colle avec de l'hydrate barytique en poudre fine dans un mortier, la masse devient instantanément demi-liquide. Si l'on ajoute de l'eau, et qu'on laisse la dissolution tranquille, il se forme, au bout de quelque temps, des cristaux, dont la composition n'a pas été étudiée.

Les combinaisons analogues de strontiane, de chaux et de magnésie n'ont pas été produites.

Glycocolle et oxyde cuprique, $C^4H^4AzO^3$, CuO, HO. — On obtient cette combinaison : 1° en mêlant ensemble des dissolutions aqueuses de glycocolle de sulfate de cuivre et de potasse, avec addition d'alcool ; 2° en dissolvant de l'hydrate cuprique dans une solution aqueuse de glycocolle, et ajoutant de l'alcool ; 3° en faisant bouillir de l'oxyde de cuivre avec une dissolution de glycocolle. Si cette dernière dissolution est concentrée, il faut filtrer à chaud, car peu après le refroidissement, la liqueur s'emplit d'aiguilles déliées d'un bleu magnifique. En ajoutant de l'alcool à une dissolution aqueuse concentrée, tout le sel se précipite ; la précipitation est moins complète si la liqueur est étendue.

La perte de 1 équivalent d'eau produit la combinaison $C^4H^4AzO^3$, CuO, ayant la composition que M. Boussingault a trouvée pour ce sel desséché à 120 degrés.

Glycocolle et oxyde plombique, $C^4H^4AzO^3$, PbO, HO. — On obtient ce sel en dissolvant de l'oxyde plombique dans une dissolution aqueuse bouillante de glycocolle, et ajoutant de l'alcool absolu jusqu'à ce que la liqueur commence à se troubler. Au bout de quelques heures, il se formait des cristaux prismatiques qui continuaient de croître pendant plusieurs jours, surtout si on ajoutait peu à peu de l'alcool absolu.

M. Boussingault a analysé ce sel desséché à 120 degrés, et qui avait perdu 1 équivalent d'eau.

Glycocolle et oxyde argentique. — L'oxyde d'argent se dissout aisément, à l'aide de la chaleur, dans une dissolution de glycocolle. Par l'addition de l'alcool on obtient des cristaux verruqueux qui noircissent à l'air. Ils n'ont pas été analysés. De l'analyse du sel desséché à 100 degrés par M. Boussingault, se déduit la formule $C^4H^4AzO^3$, AgO.

Glycocolle et nitrate d'argent, $C^4H^4AzO^3$, AgO, AzO^5. — On l'obtient sous forme de cristaux assez réguliers, qui font une vive explosion quand on les chauffe, et qui attirent l'humidité de l'air.

Glycocolle et nitrate cuprique, $C^4H^4AzO^3$, CuO, AzO^5+CuO, HO. — Ce sel a été analysé par M. Boussingault.

Glycocolle et nitrate zincique. — Ce sel a été produit, mais non analysé par M. Boussingault.

Glycocolle et nitrate potassique, $C^4H^4AzO^3$, KO, AzO^5. — On obtient aisément ce sel en ajoutant de l'alcool à une dissolution de glycocolle et de nitre dans l'eau. La formule est calculée d'après les déterminations de M. Boussingault.

Glycocolle et nitrate barytique.—Cette combinaison a été produite par M. Mulder.

Glycocolle et bisulfate potassique, $C^4H^4AzO^3$, SO^3 + $C^4H^4AzO^3$, KO, SO^3. — Quand on dissout du bisulfate potassique dans de l'eau, et qu'on y ajoute une dissolution de glycocolle, puis de l'alcool, on obtient des cristaux prismatiques transparents.

Glycocolle et bichromate potassique. — Si, après avoir dissous le glycocolle dans une dissolution aqueuse de bichromate potassique, on ajoute de l'alcool absolu, il se forme au bout de quelque temps des cristaux qui, même au sein de la liqueur, se décomposent en peu de jours.

Glycocolle et urate d'ammoniaque, $C^4H^4AzO^3$, $C^5Az^2H^2O^3$+AzH^3 HO, $C^5Az^2H^2O^3$. — Si l'on ajoute du glycocolle à une dissolution filtrée chaude d'urate d'ammoniaque, on obtient, peu de temps après le refroidissement de la liqueur, de longues aiguilles demi-transparentes qui partent des parois du vase. Une addition d'alcool provoque une seconde cristallisation. En dissolvant des équivalents égaux de glycocolle et d'urate d'ammoniaque dans de l'eau chaude, on obtint, par le refroidissement, une masse floconneuse qui augmentait encore en ajoutant de l'alcool, et qui, au microscope, se montrait composée de petits prismes.

Des précipités floconneux analogues s'obtiennent avec les urates de potasse et de soude.

Glycocolle et acide benzoïque. — Comme l'acide hippurique se dédouble en ces deux corps, il n'était pas invraisemblable de les voir se combiner ensemble; mais un mélange de leurs dissolutions alcooliques les laissa, au bout de quelque temps, cristalliser séparément.

On ne réussit pas davantage à combiner le glycocolle avec l'acide urique, l'acide cinnamique, le sucre de canne et le phosphate de soude.

Produits de la décomposition du glycocolle.

Action de l'acide sulfurique. — Lorsqu'on dissout le glycocolle dans l'acide sulfurique étendu, qu'on évapore en consistance de sirop, et qu'on répète plusieurs fois l'opération, il arrive un moment, non encore bien déterminé, où la masse entière se prend en beaux cristaux qui, après avoir été lavés avec de l'alcool et pulvérisés, dégagent de l'ammoniaque quand on y ajoute de la potasse. Quelques-uns de ces cristaux étaient presque cubiques, d'autres rhombiques, à bords déchiquetés. Ils avaient une saveur et des réactions acides. Ils ne changeaient point à l'air. De quatre analyses faites par la combustion avec le chromate plombique, se déduit la formule :

$$SO^3, C^4H^4AzO^3, HO + SO^3, AzH^3, HO + HO,$$

combinaison de sulfate de glycocolle et de sulfate d'ammoniaque. Comme le glycocolle renferme les éléments de l'acide fumarique et de l'ammoniaque, il serait possible que ce dernier acide ou quelque isomère se fût produit.

Action de la pile. — Une dissolution de glycocolle fut exposée à l'action d'une batterie de quatre couples de Bunsen. Elle était séparée de l'eau par une membrane. Le circuit ayant été formé, il se dégagea sur-le-champ des bulles de gaz aux deux pôles. Au bout de quelque temps le liquide du pôle négatif était alcalin, et celui du pôle positif acide.

Comme cette action de la pile, aussi bien que celle de l'acide sulfurique, conduisait à admettre la production d'un acide particulier, M. Horsford s'efforça de la réaliser : du glycocolle fut traité pendant plusieurs heures par l'acide sulfurique, à une douce chaleur, en ajoutant de l'eau à mesure qu'elle s'évaporait. L'acide sulfurique fut ensuite précipité en grande partie par l'oxyde plombique, et le reste par l'eau de baryte. La liqueur filtrée fut concentrée par l'évaporation et mise sur de l'acide sulfurique.

Au bout de quelques heures, il s'y était produit des prismes rhombiques d'une beauté parfaite, peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'éther et l'alcool, et dégageant de l'ammoniaque par la potasse. Des produits de leur combustion avec le chromate plombique, on ne peut déduire aucune formule susceptible d'être rattachée à celle du glycocolle. Lorsqu'on fond ce corps particulier

avec l'hydrate potassique, et qu'ensuite on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on obtient par l'eau de baryte un précipité abondant qui prouve la présence de l'acide sulfurique. Mais comme la dissolution du sel lui-même ne donne aucune réaction annonçant cet acide, il faut que celui-ci s'y trouve dans un état analogue à celui où il est dans les sulfovinates.

La dissolution concentrée du corps donna par le chlorure barytique un précipité soluble dans l'acide chlorhydrique ; avec l'azotate argentique un précipité qui n'était pas sensiblement soluble dans l'acide azotique; le chlorure potassique ne produisit pas de précipité sur-le-champ; par l'addition de l'ammoniaque il se forma des cristaux.

Le peu de substance empêcha de poursuivre l'examen.

Action du chlore. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution concentrée de glycocolle, il est absorbé d'une manière rapide, avec grand dégagement d'acide carbonique. La chaleur et la lumière solaire favorisent l'action. Un appareil à boules, semblable à celui qui sert pour la combustion, fut rempli d'une dissolution de glycocolle, et soumis à un courant lent de chlore, de sorte que tout fut complétement absorbé. A la fin du troisième jour on arrêta l'opération et on évapora la liqueur jusque en consistance de sirop. Une goutte de cette liqueur, neutralisée par l'ammoniaque et à laquelle on ajouta du chlorure barytique ou calcique, donna un précipité cristallin blanc.

La liqueur fut saturée avec de la baryte, filtrée, et mêlée avec de l'alcool absolu. Le précipité fut recueilli sur un filtre, et lavé avec de l'alcool; on reconnut alors qu'une petite quantité seulement de glycocolle avait été décomposée.

La liqueur fut remise dans l'appareil à boules, et pendant huit jours sans interruption on la fit traverser par un courant lent de chlore. Même alors, il y eut encore un peu de glycocolle qui resta intact. Le chlorure barytique, versé dans la liqueur concentrée et préalablement neutralisée par l'ammoniaque, donna un précipité qui se dissolvait dans l'eau. Il était soluble aussi dans l'acide azotique; mais l'ammoniaque ne l'en précipitait pas.

Après avoir été lavé et séché, le précipité barytique était à peine soluble dans l'eau, même par une ébullition prolongée. Il ne contenait ni chlore ni azote. La seule formule simple qu'on puisse déduire de l'analyse qui en fut faite est $C^3 H^3 O^6 + BaO$.

On voit que le chlore n'agit pas sur le glycocolle comme sur beaucoup d'autres substances auxquelles il soustrait un certain nombre d'équivalents d'hydrogène dont il prend la place.

Le même corps a été obtenu en mélangeant les dissolutions aqueuses d'hypermanganate potassique et de glycocolle.

Il s'est produit aussi par l'ébullition prolongée et répétée d'une dissolution de glycocolle avec l'acide azotique.

En ajoutant peu à peu du chlorate potassique pulvérisé à une dissolution de glycocolle dans l'acide chlorhydrique, il s'opère également une oxydation lente, et l'on obtient un produit qui, comme dans les cas précédents, donne un précipité blanc et cristallin par la baryte.

Il a été parlé de la magnifique couleur rouge qu'une dissolution de glycocolle prend, lorsqu'on le chauffe avec de la potasse. Si l'on concentre fortement la liqueur, il se dégage de l'ammoniaque et du gaz hydrogène, jusqu'à ce que la masse devienne solide. Qu'on traite alors celle-ci par l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique est mis en liberté, et en présence d'un sel de fer, il se précipite du bleu de Prusse. La dissolution aqueuse donne par le chlorure calcique un précipité blanc, insoluble dans l'acide acétique qui est de l'oxalate de chaux.

Glycocolle et hydrogène sulfuré. — Ces deux corps n'agissent pas l'un sur l'autre.

M. Horsford termine par quelques considérations physiologiques sur le sucre de gélatine. Il en a recherché vainement la présence dans les urines normales, et dans un cas où le glycocolle avait été administré à la dose de 4 grammes on ne put le retrouver dans les urines.

441. — Sur la théorie de la protéine; par M. Laskowski (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 129). — **Même sujet;** par M. Kemp (*ibid.*, t. LX, p. 104). — **Du soufre contenu dans les matières albuminoïdes;** par MM. E. Rüling, Walther, Verdeil et Schlieper (*ibid.*, t. LVIII, p. 301, 315, 317, 378). — **Sur quelques substances extraites de la caséine;** par M. Schlossberger (*ibid.*, t. LVIII, p. 92). — **Composition de la fibrine;** par le même (*ibid.*, t. LVIII, p. 95). — **Sur la transformation de la caséine en acide valérianique et en un nouveau corps;** par M. Liebig (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 86). — **Sur le bioxyde de protéine;** par M. Liebig (*ibid.*, t. XXIV, p. 87). — **Réponse de M. Mul-**

der à M. Liebig (in-12, *Francfort*, 1846). — **Désulfuration de la protéine ;** par M. Fleitmann (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 121).

L'histoire des substances albuminoïdes paraît entrer dans une phase nouvelle ; l'hypothèse si simple et si nette de M. Mulder, qui les rattachait toutes à un groupement unique, la protéine, soulève des objections assez délicates. Le soufre, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 2 pour 100 et plus, ne s'en sépare pas aussi facilement qu'on l'avait cru ; et lorsque l'élimination du soufre a été rendue complète, le produit protéique ne serait pas unique, et offrirait, suivant son origine, des différences notables. Tels sont les principaux faits remis en discussion.

Ajoutons toutefois qu'il paraît plus facile d'endommager sur quelques points l'œuvre si remarquable de M. Mulder, que de construire un autre système qui relie également bien tous les faits et les présente sous une forme élémentaire. Malgré les efforts combinés de plusieurs chimistes et l'habile direction que leur donne M. Liebig, l'étude si importante des matières albuminoïdes reste dans son ensemble ce que l'a faite M. Mulder. Il est cependant facile de pressentir que le plus complexe des groupements organiques obéira incessamment à quelques règles de dédoublement simple. On découvrira dans l'intimité des molécules protéiques une disposition constante, qui devra se produire ici comme pour les corps gras, ici comme pour la salicine, depuis le beau travail de M. Piria, à travers tous les réactifs et toutes les transformations. Nous souhaitons sincèrement que les chimistes, qui suivent les conseils et les inspirations de M. Liebig, apportent à cette branche si importante des composés organiques un aussi riche tribut que celui qu'on leur doit déjà pour l'histoire des corps gras et de plusieurs parties essentielles de la chimie organique. Ce progrès peut se faire peut-être sans polémique, et avec tout le respect que méritent l'œuvre patiente et la conception théorique si distinguée des combinaisons protéiques.

Nous rassemblerons d'abord les faits qui établissent par des méthodes analytiques nouvelles, la proportion du soufre dans l'albumine, la fibrine, la gélatine, la protéine, etc. ; nous consignerons aussi de nouveaux détails sur la préparation de la protéine.

Les déterminations de soufre les plus nombreuses ont été exécutées par M. Rüling ; MM. Verdeil, Walther, Schlieper et Kemp en ont fait aussi quelques-unes.

Le procédé de destruction de M. Rüling consiste à fondre la substance organique avec de la potasse caustique, laquelle a été préalablement mélangée avec la moitié de son poids de nitrate de potasse. Le sulfate de potasse formé est ensuite précipité par le nitrate de baryte. Le sulfate de baryte est difficile à débarrasser des autres matières dissoutes dans les liqueurs précipitées : pour cela on le reprend par l'acide hydrochlorique et on le lave.

Légumine.

Légumine de pois. — Des pois secs jaunes furent ramollis par de l'eau tiède, broyés, étendus d'eau et passés à travers un tamis très-serré.

La liqueur additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque, et abandonnée à elle-même pendant quelque temps dans un lieu frais, fut décantée du dépôt et précipitée par l'acide acétique.

La légumine ainsi obtenue, bien lavée à l'eau, et bouillie avec l'alcool et l'éther absolu, fut desséchée à 100 degrés.

Elle contenait alors :

Cendres.....	1,67		
Soufre.....	0,51	0,496	0,510
Carbone.....	50,60		
Hydrogène.....	7,29		

Une portion de légumine récemment précipitée fut redissoute dans de l'ammoniaque faible, précipitée par l'acide acétique, lavée à l'eau, bouillie avec l'alcool et l'éther, et desséchée à 100 degrés. Elle contenait maintenant :

Cendres.....	0,60	
Carbone.....	50,68	50,51
Hydrogène.....	6,74	6,93
Azote.....	16,50	16,58
Soufre.....	0,482	0,455

Légumine de haricots. — Préparée comme celle des pois :

Cendres.....	1,2			
Soufre.....	0,551	0,542	0,579	0,557
Carbone.....	50,69			
Hydrogène..	7,29			

Légumine dissoute dans l'ammoniaque, précipitée par l'acide acétique, etc. :

Cendres	0,5	
Soufre	0,420	0,469
Carbone	51,14	
Hydrogène	7,04	

Albumine végétale.

Des pois. — Obtenue en faisant bouillir la liqueur dont la légumine avait été précipitée. Séchée à 100 degrés :

Cendres	0,89	
Soufre	0,781	0,800
Carbone	52,00	
Hydrogène	6,75	

Des pommes de terre. — Séchée à 100 degrés :

Cendres	1,4	
Soufre	0,965	0,973
Carbone	53,06	
Hydrogène	7,21	

Gluten. — Lavé à l'eau, traité par l'alcool et l'éther, et séché à 100 degrés :

Cendres	1,2		
Soufre	1,155	1,130	1,117

Desséché à 140 degrés, il donna à l'analyse :

Carbone	53,64
Hydrogène	7,17

Caséine. — Du lait bouillant fut coagulé par l'acide acétique.

La caséine lavée à l'eau bouillante, traitée par l'alcool et l'éther bouillants, pour enlever les matières grasses, séchée à 100 degrés, contenait 5,2 pour 100 de cendres, renfermant 0,087 d'acide sulfurique.

Soufre	1,03	1,00

La caséine précédente, lavée à l'eau, fut redissoute dans une solution assez concentrée de carbonate de soude ; la matière grasse surnageante ayant été enlevée, la liqueur fut précipitée par l'acide acétique.

La caséine épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther, fut desséchée à 140 degrés :

Cendres.....	1,4		
Soufre.....	0,848	0,848	0,855
Carbone.....	53,43	53,26	
Hydrogène...	7,15	7,08	

Du fromage frais fut dissous dans une solution faible de carbonate de soude ; la graisse ayant été enlevée, la liqueur fut précipitée par l'acide acétique, et la caséine, épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther, fut desséchée à 100 degrés :

Soufre.....	1,048	1,035	0,979

La caséine desséchée à 140 degrés, a fourni à l'analyse :

Carbone.....	53,71
Hydrogène.....	7,09

On trouve dans la caséine purifiée, contenant 0,57 pour 100 de cendres :

Soufre.....	0,996	0,857	0,945

Albumine.

Albumine des œufs. — Précipitée par l'alcool, lavée à l'eau bouillante, purifiée et desséchée à 100 degrés :

Cendres....	1,68				
Soufre.....	1,766 ...	1,796 ..	1,717 ..	1,703 ..	1,724
Carbone. ..	51,91 ...	51,88			
Hydrogène..	7,15 ...	7,13			

L'albumine desséchée à 140 degrés fournit à l'analyse :

Carbone.....	53,40
Hydrogène.....	7,01

Albumine du sérum. — Le sérum d'un sang artériel et veineux

de bœuf fut coagulé par l'alcool ; l'albumine, séparée par le filtre, épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther bouillants, et desséchée à 100 degrés, contenait :

Cendres....	1,3			
Soufre.....	1,383 ...	1,384 ...	1,387 ...	1,391
Carbone....	50,81			
Hydrogène..	7,09			

Desséchée à 140 degrés, elle donne à l'analyse :

Carbone.....	53,11
Hydrogène.....	7,01

Albumine du sérum d'un sang artériel de cheval :

Cendres.....	1,0	
Soufre.....	1,310	1,296
Carbone.....	52,74	
Hydrogène.....	7,14	

Albumine du sérum d'un sang veineux de cheval :

Cendres.....	1,16	
Soufre.....	1,283	1,287
Carbone.....	52,76	
Hydrogène.....	7,28	

Albumine précipitée par l'acide acétique et lavée à l'eau bouillante, desséchée à 100 degrés :

Soufre.....	2,164	2,054

Albuminose. — Fibrine dissoute dans l'acide hydrochlorique étendu et précipité par l'acétate d'ammoniaque.

Le précipité, qui est soluble dans l'eau, fut lavé à l'alcool et desséché à 120 degrés :

Soufre.....	1,599	1,441

Gluten purifié par l'alcool :

Soufre.....	0,989	0,972

Vessie de porc lavée à l'eau et l'alcool :

Soufre.....	1,263	1,354	

Fibrine. — Purifiée et séchée à 100 degrés :

	Cendres.....	2,1		
1.	Soufre.....	1,448 ...	1,379 ...	1,278
2.	Soufre.....	1,281 ...	1,234 ...	1,227
	Carbone.....	50,88		
	Hydrogène....	7,09		

Desséchée à 140 degrés :

Carbone.....	52,08	52,18
Hydrogène.....	7,09	7,06

Fibrine pure desséchée à 120 degrés :

Soufre.....	1,587	1,6

Cristallin. — Un mélange de cristallins d'yeux de bœuf, de veau, de porc fut desséché à 100 degrés :

Cendres.....	1,2		
Soufre.....	1,00	1,007	1,003

Cristallin de bœuf séché à 100 degrés :

Soufre.....	1,004	1,152	1,172

Cristallin de veau séché à 100 degrés :

Soufre.....	1,324	1,160	1,215

Krystalline. — Des cristallins de bœuf, veau et porc furent broyés avec de l'eau. La liqueur filtrée fut mélangée avec de l'alcool et portée à l'ébullition ; la krystalline coagulée fut épuisée par l'eau, l'alcool et l'éther bouillants, et desséchée à 100 degrés :

Soufre.....	1,103	
Carbone.....	53,48	53,01
Hydrogène.....	7,13	7,26

Desséchée à 140 degrés :

Carbone.....	54,23
Hydrogène.....	7,07

La krystalline des cristallins d'yeux de bœuf renfermait :

Soufre.....	1,227

Cartilages épuisés par l'eau, l'alcool et l'éther. — Ils contiennent une quantité considérable d'acide sulfurique qu'on peut doser en les dissolvant dans l'acide hydrochlorique concentré, et précipitant alors par un sel de baryte.

Abstraction faite de l'acide sulfurique, les cartilages contiennent :

Soufre.....	0,676	0,627

La quantité totale d'acide sulfurique qu'on obtient dans le dosage est de 3,342 — 3,315 pour 100.

Colle de poisson. — La colle de poisson, lavée et épuisée par l'alcool et l'éther, dissoute ensuite dans l'acide hydrochlorique concentré et bouillant, donne avec le chlorure de barium un précipité de sulfate de baryte ; traitée à froid par l'acide hydrochlorique faible, on n'obtient pas de précipité par le chlorure de barium ; d'un autre côté, la colle de poisson, bouillie avec la potasse caustique, ne donna point de coloration noire avec l'acétate de plomb : M. Verdeil en conclut que le soufre de la gélatine doit s'y trouver sous forme oxydée.

La colle de poisson contient :

Soufre.....	0,727	0,647

M. Schlieper a trouvé dans la colle de poisson traitée par l'alcool et l'éther :

Soufre.....	0,58	0,54

En analysant des os et de l'ivoire purifiés par l'alcool et l'éther, il obtint les résultats suivants :

Carbone.....	14,43	.....	17,43
Hydrogène.....	2,11	.....	2,69
Soufre.....	0,13 ..	0,12 ..	0,14
Phosphate de chaux.	83,33	.....	79,74 (par différence)
	100,00		100,00

M. Kemp a déterminé le soufre contenu dans le chlorite de protéine : il a préparé son produit en dissolvant l'albumine fraîche dans l'acide hydrochlorique, et en dirigeant ensuite dans la dissolution un courant de chlore. Le chlorite de protéine fut ensuite mélangé à du nitrate de potasse et à du carbonate de soude : le mélange fut détruit dans un appareil à combustion.

Deux analyses donnèrent :

1° — 1,57 pour 100 de soufre.
2° — 1,56 id.

M. Kemp propose aussi une méthode particulière pour la recherche du soufre contenu dans les substances organiques. On traite du sable fin par l'acide nitrique, on le lave bien ; après l'avoir séché à une haute température, on le mêle avec moitié de son poids de chlorate de potasse. La présence du sable ralentit l'oxydation du corps organique, qui, sans cela est lancé en partie hors du creuset, on mêle exactement le corps qu'on veut essayer avec ce mélange, et l'on expose le tout, dans un grand creuset de platine, à une forte chaleur, sur la lampe à double courant. L'opération est terminée en peu de secondes. On traite la matière du creuset par l'eau bouillante, on filtre et on lave la portion insoluble jusqu'à ce qu'elle ne retienne plus traces d'acides sulfurique et phosphorique qu'on peut déterminer ensemble, en les précipitant par le chlorure barytique.

M. Laskowski s'est occupé dans son travail très-étendu, de la formule des différentes matières où M. Mulder a admis l'existence de la protéine, de l'état du soufre et du phosphore dans la fibrine et l'albumine, enfin de la présence du soufre dans la protéine, quel que fût son mode de préparation.

Nous ne le suivrons pas dans la discussion des différents nombres que l'analyse a fournis pour la caséine, la fibrine, l'albumine, le cristallin, le gluten : les différences sont appréciables sans doute, mais suffisent-elles, avec ce qu'on sait des difficultés de pareilles analyses, pour construire des formules différentes ? non assurément ; on est conduit bien plutôt par le rapprochement de ces nombres analytiques à une grande similitude de composition. Si l'on groupe les molécules sur les nombres rigoureux de l'expérience, on arrive nécessairement à établir autant de formules qu'on fait d'analyses, et l'on tombe de tous côtés dans des formules improbables, impossibles, et sans aucune utilité, dans l'état actuel de la science. D'ail-

leurs la formule, en chimie, est essentiellement systématique : il ne faut pas oublier cela. La critique que M. Laskowski fait du mode de notation employé par M. Mulder pour indiquer la présence du soufre et du phosphore dans les matières albuminoïdes, a peu de solidité. Il est très-facile d'attaquer cette disposition symbolique de $S — S^2 — PhS$, etc. Mais on la conserve parce qu'il est impossible de la remplacer par une autre.

Il en est tout autrement à notre avis des expériences faites par M. Laskowski, pour démontrer que la protéine conserve du soufre, en se conformant strictement à toutes les indications connues pour la préparation de la protéine. Ici les faits qu'il invoque ont une valeur que l'on ne peut amoindrir. Il demeure évident que la protéine retient jusqu'à 1,5 pour 100 de soufre que M. Mulder n'a pas mentionnée. Ainsi en se conformant aux indications de ce dernier, M. Fleitmann a obtenu : soufre 1,42 — 1,43.

En faisant intervenir l'oxyde de bismuth, la proportion du soufre est restée sensiblement la même : soufre, 1,47 — 1,35. M. Bensch a trouvé de son côté, dans la protéine, aussi préparée selon les indications les plus récentes de M. Mulder, soufre, 1,48.

M. Laskowski a essayé pour désulfurer l'albumine par la potasse, toutes les températures de 50 à 102 degrés ; il a fait varier également la durée de l'action, ainsi que la concentration de la lessive alcaline, sans jamais parvenir à ce résultat. L'albumine surtout retient de fortes proportions de soufre, et dans l'expérience de M. Fleitmann, la réaction avait été maintenue durant vingt-quatre heures. La fibrine reste moins sulfurée, et la caséine perd assez facilement tout le soufre qu'elle contient.

On accélère notablement la désulfuration des matières albuminoïdes par la potasse en solution, à l'aide d'un peu d'oxyde de bismuth hydraté ou d'argent divisé (réduit du chlorure par le zinc) qu'on ajoute à la lessive ; mais la désulfuration n'est pas complète pour cela. Nous avons cité une expérience de M. Fleitmann où l'emploi de l'oxyde de bismuth laissa dans la liqueur 1,45 — 1,35 de soufre.

Voici maintenant quelques-unes des indications que M. Laskowski consigne dans le courant de son examen. Lorsque la potasse n'agit plus sur l'albumine, ne lui enlève plus de soufre, que les oxydes de plomb et de bismuth, ou l'argent métallique puissent indiquer, en ajoutant alors à la liqueur un léger excès d'acide acétique, on

obtient un précipité blanc; mais une addition d'alcool redissout de nouveau le tout; une plus grande quantité d'alcool produit encore un léger précipité dans la liqueur.

Le précipité blanc obtenu par l'acide acétique, recueilli sur un filtre et lavé à l'eau, se dessèche à l'air en une masse transparente d'un jaune foncé et facile à pulvériser.

Ce corps ne se dissout pas même dans l'eau bouillante et nage à sa surface comme un corps fondu, mais opaque; il devient de nouveau transparent par la dessiccation; il est insoluble dans l'alcool absolu.

En évaporant les eaux mères acétiques jusqu'à consistance sirupeuse, et y ajoutant un grand excès d'alcool, on obtient un précipité blanc qui ressemble par l'aspect extérieur au précédent, mais qui en diffère d'abord parce qu'il n'est pas précipité par l'acide acétique, et ensuite parce qu'il est très-soluble dans l'eau.

M. Laskowski, en essayant la désulfuration de la caséine, a observé les phénomènes suivants : On dissout la caséine très-divisée dans un solution faible de potasse caustique, et on chauffe jusqu'à ce que l'acide acétique produise, dans une petite quantité prise pour essai, un précipité qui se rassemble à la surface avec l'aspect d'une résine fondue. A cette époque, on sursature la liqueur bouillante par l'acide acétique, et on en sépare un corps jaunâtre transparent qui, après le refroidissement, ressemble à la résine biliaire.

Ce corps est insoluble dans l'eau. Bouilli avec de l'alcool pour en séparer l'acétate de potasse, il s'y délaye, et on obtient une solution trouble dont le corps se sépare de nouveau par le refroidissement.

Il se dissout dans l'eau de baryte, dont on précipite l'excès par un courant d'acide carbonique. La solution, évaporée au bain-marie, dépose des pellicules cristallines qui, sous le microscope, ont l'aspect de petites verrues; elles sont peu solubles dans l'eau et l'eau de baryte.

Les acides en séparent un corps organique caséiforme. Les eaux mères, évaporées à siccité, fournissent une masse jaunâtre, transparente, cassante, soluble dans l'eau, et dont les acides séparent également un corps caséiforme.

M. Laskowski se contente d'indiquer ces différents produits, et n'en donne pour le moment aucune analyse.

M. Mulder a répondu aux attaques sorties du laboratoire de M. Liebig : il a publié pour cela une brochure qui n'a pas moins de

170 pages, et dont nous ne pouvons donner qu'un extrait bien sommaire. Laissant de côté tout ce qui a surtout un caractère de polémique, nous consignerons quelques indications nouvelles sur la préparation des composés protéiques.

M. Mulder continue d'affirmer que quand l'action de la potasse a été convenablement dirigée sur l'albumine de l'œuf, qui est un des composés protéiques les plus sulfurés, il ne reste dans le produit que des quantités de soufre insignifiantes. Il est bien entendu qu'il recherche le soufre, dans ce dernier cas, par la calcination avec un mélange de nitre et de carbonate de soude. Nous avons inscrit plus haut les nombres obtenus par M. Fleitmann en suivant les indications mêmes de M. Mulder : 1,5 pour 100 environ.

Il y a ici une contradiction formelle sur laquelle de nouvelles expériences prononceront infailliblement. Les nouveaux détails de préparation fournis par M. Mulder permettent à tous les chimistes exercés de se faire juges et de prononcer sur ce point. M. Mulder fait remarquer qu'en employant un alcali trop faible ou une température insuffisante, ou bien encore en abrégeant par trop l'action de la lessive alcaline, la matière albuminoïde n'est pas entièrement désulfurée et l'acide acétique précipite un mélange de plusieurs substances sulfurées et non sulfurées.

Lorsque la lessive alcaline contient $\frac{1}{50}$ de potasse caustique et qu'on agit à une température voisine de l'ébullition, l'acide acétique fournit un précipité plus ou moins coloré, parfois même assez foncé. C'est une masse d'abord floconneuse qui devient poisseuse, résinoïde, et se dépose sur les parois du vase. Dans cet état, la protéine est anhydre : elle est identique à celle que M. Mulder a toujours obtenue dans ses premiers essais. C'est sous cette forme qu'elle s'extrait des cheveux; elle doit être représentée par :

$$C^{40}H^{30}Az^{5}O^{12}.$$

Si au contraire on emploie une lessive contenant $\frac{1}{400}$ d'alcali et une température variant de 60 à 80 degrés, on dissout au bout de vingt-quatre heures une grande partie de la substance albuminoïde employée. La solution est presque incolore, et quand on la traite par l'acide acétique, et qu'elle n'a pas trop longtemps séjourné à l'air, elle donne, en dégageant de l'hydrogène sulfuré, un précipité si abondant qu'on y peut retrouver une grande partie de la matière dissoute. M. Mulder fait observer qu'il dit simplement une

grande partie, car il est imposible d'employer un alcali si faible, qu'il ne décompose au moins une certaine portion des substances protéiques.

Dans cette préparation le produit est blanc comme de la chaux pulvérisée ; il est aussi pur qu'on peut le désirer. L'acide acétique le précipite de sa solution en flocons abondants qui ne collent pas au verre. On le lave d'abord à l'eau froide, puis à l'eau chaude; ensuite on l'épuise encore humide par l'éther, destiné à dissoudre le soufre qui a pu se déposer par la décomposition du sulfure alcalin. Enfin on fait bouillir la protéine dans l'alcool, et on la sèche à l'air.

Ainsi extrait de l'albumine de l'œuf, ajoute M. Mulder, ce produit contient bien encore un certain mélange de soufre ; mais néanmoins ce n'est plus de l'albumine. Il ne contient pas de phosphore et laisse une trace de résidu non combustible.

Il possède les principales propriétés du produit que fournit la première préparation, mais il contient 1 équivalent d'eau de plus. C'est l'hydrate de protéine.

A l'aide d'une forte lessive alcaline on peut extraire de la fibrine de la protéine anhydre; M. Mulder n'a jamais pu en extraire l'hydrate à l'aide d'un alcali faible.

Quant à la caséine, il n'est pas encore parvenu non plus à en extraire l'hydrate ; mais la caséine, traitée par un alcali faible à une douce température, donne, par l'acide acétique, une protéine anhydre parfaitement blanche et en grande quantité. Après avoir été lavé à l'eau chaude, le produit calciné avec le nitre et le carbonate de potasse, donne *une trace* d'acide sulfurique. Dans l'eau chaude, il devient mat et tenace, phénomène qui le distingue de l'hydrate de protéine provenant de l'albumine de l'œuf. La lessive de potasse doit rester en contact à chaud avec la caséine, jusqu'à ce que la liqueur, après addition d'acide acétique, ne donne plus de précipité noir par l'acétate de plomb.

Ces produits, ajoute M. Mulder, offrent certainement des traces de soufre, mais il n'en est pas moins vrai que par l'action de la lessive et de la chaleur, ils ont perdu la plus grande partie de leur soufre primitif.

Il fait observer ensuite qu'on ne doit pas s'attendre à extraire la protéine pure de tous les corps qui en contiennent.

Ainsi, par exemple, les substances qui contiennent le bioxyde de protéine, ne sont pas propres à fournir l'hydrate, parce que

quand bien même elles contiendraient de la protéine, cette protéine y est mélangée de bioxyde. C'est le cas où se trouvent la corne et surtout les cheveux, et la difficulté subsistera tant qu'on ne connaîtra pas le moyen de séparer la protéine du bioxyde.

M. Mulder fait remarquer encore qu'il n'a pas recherché si le cristallin et l'albumine végétale soluble donnent de la protéine pure, ni si cette protéine est anhydre ou non. M. Scheerer l'a extraite anhydre du cristallin.

Quant à l'albumine végétale insoluble, M. Mulder en a obtenu une protéine constituée de telle sorte que sauf peut-être une trace de soufre, il est en droit de la considérer comme pure.

Nous emprunterons encore à M. Mulder quelques nombres rigoureux pour les modifications de l'albumine du blanc d'œuf. Si l'on prend l'albumine de 4 œufs, 50 grammes de potasse, 500 grammes d'eau (potasse à $\frac{1}{10}$) et qu'on agisse à 80 degrés au plus, durant une heure, on désulfure complétement l'albumine, mais on n'obtient pas une grande quantité de précipité par l'acide acétique : la plus grande partie du produit protéique désulfuré reste en solution; il est néanmoins précipitable par le chlore.

L'albumine de 8 œufs traitée par 20, ou 30, ou 40 grammes de potasse caustique et 1000 grammes d'eau, durant cinq heures, à 95 degrés, ne donne presque pas de précipité protéique par l'acide acétique; mais il se forme encore un composé soluble entièrement désulfuré.

Il y a donc eu dans les opérations précédentes excès d'alcali ou de température.

L'albumine de 12 œufs avec 40, ou 20, ou 10, ou 5 grammes de potasse caustique, et 2000 grammes d'eau entretenue pendant une heure à 95 degrés, donne, avec les trois premières proportions, un précipité noir par l'acétate de plomb. Ce précipité était également abondant pour toutes trois; mais la quatrième solution précipita moins.

De sorte que $\frac{1}{400}$ de potasse, employé dans les circonstances précédentes, est insuffisant pour désulfurer; mais en prolongeant la réaction durant deux heures, la désulfuration est complète : avec $\frac{1}{200}$ une heure suffit pour agir autant que $\frac{1}{50}$ employé suivant le premier mode de préparation de la protéine anhydre.

Quant aux précipités que l'acide acétique sépare des dernières dissolutions, si on les abandonne dans le liquide de précipitation,

durant quatre jours, jusqu'à élimination complète de l'hydrogène sulfuré, et qu'on les reprenne ensuite par la potasse, on n'en séparera plus de soufre, même par l'ébullition. L'acétate de plomb n'en fournira plus la moindre réaction, et l'argent, qui est le réactif le plus sensible, ne se colorera plus. Lorsqu'on est arrivé à ce point, et que les précipités ont passé par l'alcool et l'éther, ainsi qu'il a été indiqué plus loin, la destruction du composé protéique par le nitre et le carbonate de soude ne permet pas de retrouver la moindre trace de soufre.

En résumé :

La proportion de soufre contenue dans plusieurs matières albuminoïdes, et notamment dans l'albumine, est sensiblement plus élevée qu'on ne pouvait le croire d'après les recherches de M. Mulder.

La formation de la protéine est subordonnée à plusieurs circonstances délicates qu'il était essentiel de définir, et l'action de la potasse peut conduire à la production de composés distincts de la protéine, différents sans doute suivant la matière primitive, albumine, fibrine, caséine, etc., différents suivant la concentration de la lessive alcaline et la durée de son action.

La protéine est-elle sulfurée, en dépit de tous les traitements, par une lessive alcaline? Les élèves de M. Liebig l'affirment : M. Mulder le nie. L'expérience prononcera.

442. — Sur la pegmine et la pyropine; par M. Robert Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 368).

L'auteur a fait l'examen du produit morbide connu sous le nom de couenne inflammatoire du sang. Il pense que c'est un corps particulier qu'il désigne sous le nom de *pegmine*. Ce corps est en partie soluble dans l'eau bouillante après une action longtemps prolongée, et peut être lavé dans l'eau froide comme la fibrine, sans éprouver de décomposition. Traité par la potasse, il se dissout, et la liqueur portée à l'ébullition après addition d'acétate de plomb, donne un précipité noir de sulfure de plomb.

Un échantillon de pegmine, obtenu en lavant convenablement dans l'eau froide l'alcool et l'éther, le caillot inflammatoire a fourni, par l'analyse après dessiccation à 150 degrés :

Carbone	52,07
Hydrogène	7,14
Azote	14,20
Oxygène et soufre	26,79
	100,20

Le sang du cheval contient cette matière dans les cas d'inflammation.

La *pyropine* se rapproche de la protéine par sa composition; c'est une belle matière rouge qui se trouve accidentellement dans la partie centrale des défenses de l'éléphant; quelquefois elle est visqueuse, mais le plus ordinairement cassante avec la couleur du rubis. La section porte des traces d'organisation. Elle est insoluble dans l'eau et diffère ainsi de la gélatine.

L'auteur n'a pu s'assurer de la présence du soufre, à cause de son peu de solubilité dans la potasse caustique. La pyropine laisse par la calcination 0,52 pour 100 de cendres rougeâtres. Deux analyses de ce corps ont donné :

Carbone	53,33	53,50
Hydrogène	7,52	7,66
Azote	14,50	38,84
Oxygène, Soufre	24,65	
	100,00	100,00

Quand on a fait bouillir la pyropine avec l'eau, la liqueur ne donne pas de précipité avec la noix de galle ou l'acétate de plomb. La couleur de la pyropine ne s'altère pas, il s'en détache seulement quelques flocons membraneux. L'alcool chaud en dissout quelque peu, et laisse ensuite déposer une gelée semblable à l'oxyde de fer.

M. Thomson fait remarquer que la protéine préparée par les méthodes décrites, contient toujours du soufre, mais il n'en donne pas la proportion, et se contente d'indiquer que la dissolution alcaline, bouillie avec de l'acétate de plomb, fournit un précipité noir de sulfure de plomb.

Il cite encore les nombres obtenus en analysant la chair des huîtres, des harengs et des merluches. Avant d'être soumise à la combustion analytique, la chair de ces poissons avait d'abord été bien lavée avec l'eau, puis traitée successivement par l'alcool et

l'éther. M. Thomson considère le produit analysé comme de la fibrine pure.

	Huîtres.	Harengs.	Merluches.
Carbone	53,98	53,77	53,67
Hydrogène		7,44	7,00
Azote		16,23	16,89
Oxygène, Soufre		22,56	22,44
		100,00	100,00

443. — Composition de l'épithélium muqueux; par M. Gorup Besanez (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LXI, p. 49).

M. Scheerer a déjà analysé l'épiderme; mais l'épithélium, par suite de la difficulté de se procurer une quantité suffisante de substance, n'a pas encore été soumis à l'examen chimique.

L'auteur ayant eu à sa disposition une assez forte quantité d'épithélium muqueux, provenant d'une baleine, le débarrassa avec soin de toute matière étrangère et l'introduisit d'abord dans l'alcool; il y déposa une poudre blanche floconneuse. Au microscope, on reconnaissait des lamelles épithéliales très-grandes et parfaitement dessinées, qui ne différaient en rien de celles de l'homme.

La substance fut ensuite épuisée sur le filtre avec de l'eau d'abord, puis avec de l'alcool; elle fut séchée et pulvérisée; cette partie de l'opération offre un peu de difficulté. La poudre fut à plusieurs reprises bouillie dans l'alcool et l'éther.

Après cette manipulation, c'était une poudre excessivement fine et électrique, d'un blanc jaunâtre. Elle est presque insoluble dans l'alcool, mais se dissout, bien qu'assez péniblement, dans la lessive de potasse.

L'acide acétique précipite de cette solution alcaline un corps soluble dans un excès du réactif; la solution acétique est précipitée par le ferrocyanure de potassium.

Du reste cette substance est en elle-même peu soluble dans l'acide acétique; dans l'acide hydrochlorique, elle donne une solution brun foncé.

Elle contient de l'azote et du soufre; ce dernier ne provient nullement de sulfates. Il s'ensuit que ce corps se comporte entièrement comme les substances albuminoïdes.

L'analyse donna en 100 parties :

Carbone	51,53
Hydrogène	7,03
Azote	16,64
Oxygène	22,32
Soufre	2,48

Comme point de comparaison, l'auteur rappelle les deux analyses de l'épiderme et du mucus par M. Scheerer :

	Épiderme.	Mucus.
Carbone	50,34	52,41
Hydrogène	6,81	6,97
Azote	17,22	12,82
Oxygène	25,63	27,80

Le soufre a été négligé dans ces dernières analyses. Les différences entre la composition de l'épiderme et celle de l'épithélium sont si minimes, qu'on pourrait, pense M. Gorup Besanez, les attribuer à la difficulté d'obtenir une substance pure, plutôt qu'à une différence réelle dans la constitution.

444. — Observations sur l'existence d'une substance ternaire identique avec la cellulose dans toute une classe d'animaux sans vertèbres, les tuniciers; par MM. C. Loewig et A. Kœlliker (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 38).

L'existence d'une substance ternaire, voisine de la cellulose, a été mise hors de doute par M. Schmidt (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 805). MM. Lœwig et Kœlliker ont entrepris des recherches chimiques et microscopiques dans le but de donner de l'extension à la belle découverte de M. Schmidt, qui n'avait été appliquée qu'à un petit nombre d'espèces animales.

Chez tous les animaux de la classe des tuniciers examinés par les auteurs, une très-grande partie du corps est composée d'une substance parfaitement insoluble dans une solution de potasse concentrée. Cette substance forme, chez les *ascidies* simples et agrégées, la couche extérieure du cartilage (*clavellina, phallusia*) ou du cuir (*cynthia*); chez les *ascidies* composées, la masse gélatineuse dans laquelle les groupes d'individus sont logés; et chez les *salpa*, toute

l'enveloppe extérieure plus ou moins résistante dans laquelle sont contenus les muscles, les viscères, les nerfs, etc. Il résulte de ce fait que si l'un de ces animaux est traité par la solution de potasse, il garde sa forme extérieure et ses contours nets, quand même tous les muscles, viscères, nerfs, etc., se dissolvent, de manière que des *salpa, pyrosoma, botryllus, phallusia* montrent, même après une digestion de plus de cinq jours avec l'alcali, toutes leurs rugosités, bosselures et angles, et conservent en apparence le même aspect qu'ils avaient primitivement. Seulement il est à remarquer que chez les *cynthia* la substance en question ayant été privée auparavant de ces nombreux dépôts calcaires, se montre plus flexible et d'une couleur blanche; tandis que, chez tous les autres tuniciers mentionnés, elle acquiert, en raison de ce que certaines parties sont extraites de la solution alcaline, une transparence presque parfaite.

Cette substance insoluble dans l'alcali *manque complétement d'azote*, ainsi qu'on peut s'en convaincre en la chauffant après l'avoir séchée dans un tube avec un mélange de chaux et de soude (*phallusia, cynthia*), ou avec de l'hydrate de potasse (*phallusia, cynthia, salpa, clavellina, diazona, botryllus, pyrosoma*). Pour réussir dans cette expérience, il est nécessaire de découper les enveloppes en question en très-petits morceaux avant de les traiter avec la solution alcaline; sans cela, certaines parties azotées qui sont mêlées à la substance, manquant d'azote, ne seraient pas extraites, et induiraient immanquablement en erreur. Deux analyses élémentaires entreprises, l'une avec l'enveloppe extérieure de la *phallusia mamillaris* préparée, comme il a été dit, après que les parties calcaires en furent extraites par l'acide hydrochlorique, et séchée; l'autre, avec celle de la *cynthia papillata*, ont donné des chiffres identiques à ceux trouvés pour la cellulose, qui, de même, est insoluble dans une solution alcaline. Aussi MM. Lœwig et Kœlliker n'hésitent-ils pas à soutenir que, chez les tuniciers, une grande partie du corps est composée d'une substance manquant d'azote, identique avec la cellulose des plantes.

Pour ce qui regarde les autres animaux inférieurs, les auteurs n'ont trouvé chez aucun, un seul excepté, le moindre vestige d'une substance voisine de la cellulose; même les parties gélatineuses, cornées, cartilagineuses, coriaces et ligneuses, qui se trouvent chez les polypes, les médusaires et chez certains mollusques, etc., n'ont rien montré de pareil, comme le prouvent la prompte dissolution

(dans cinq à vingt-quatre heures) qu'elles subissent presque toutes dans une solution de potasse, et les vapeurs ammoniacales qui s'en exhalent sans exception quand on les brûle avec de l'hydrate de potasse.

445. — Substances extraites de la caséine; par M. Schlossberger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 92).

Du lait frais, dont la plus grande partie de la crème avait été enlevée, fut traité par l'acide hydrochlorique, puis filtré à travers une toile. Le précipité épuisé par l'acide hydrochlorique commença à devenir gélatineux. Il fut alors traité à l'eau froide et au bout de plusieurs jours de repos et d'une douce chaleur, il se trouva complétement dissous. Une couche de graisse nageant à la surface fut enlevée et alors la solution filtrée. La filtration s'effectua extrêmement lentement, mais la liqueur était très-claire.

Cette liqueur fut alors précipitée par le carbonate d'ammoniaque en très-petite quantité; le précipité se redissout dans un excès de réactif. Mais il est reformé par l'acide acétique. Ce précipité est entièrement blanc, et la filtration s'effectue très-lentement.

La substance A qui reste sur le filtre fut traitée par l'alcool et l'éther jusqu'à épuisement total de la graisse. A l'état de siccité elle offre une masse d'un blanc pur, transparente, qui ne perd son eau qu'à 130 degrés. Elle ressemble d'une manière frappante à ce qu'on appelle caséine, et contient indubitablement du soufre. Les réactions avec les acides hydrochlorique et nitrique sont absolument celles des substances protéiques. Par la calcination, qui ne s'effectue qu'à l'aide d'une forte chaleur rouge, soutenue plusieurs heures, elle laisse une légère quantité de cendres contenant des phosphates.

La liqueur filtrée de ce premier corps, donna par un excès d'acide hydrochlorique un nouveau précipité blanc B, mais en beaucoup moindre quantité. Cette fois la filtration s'opère promptement; la liqueur filtrée contient des traces de matière organique.

Le corps B, traité par l'alcool bouillant, est transparent sur les bords. Une légère portion se dissout dans l'alcool, et est précipitée en flocons par une addition convenable d'éther. La quantité obtenue n'a pas permis d'analyse; l'auteur ne peut donc dire

encore si c'est ou non un troisième corps extrait de B par l'alcool bouillant.

Le corps B fut après l'alcool traité par l'éther et séché à 130 degrés. C'est alors une substance transparente jaunâtre, cornée et dure; l'acide nitrique lui donne une teinte jaune qu'une addition d'ammoniaque rend plus claire; par un contact de plusieurs jours avec l'acide hydrochlorique, elle devient d'un beau violet.

Cette substance ne contient *pas du tout de soufre*, mais en revanche du chlore, 2,61 pour 100 d'acide hydrochlorique. Elle contient 52,64 pour 100 de carbone, 7,20 d'hydrogène et moins d'azote que n'en renferment d'ordinaire les substances protéiques; elle laisse aussi par la calcination un peu de résidu.

D'après ces essais, la caséine est une substance complexe dans laquelle on trouve deux corps, l'un contenant du soufre, l'autre n'en contenant pas. L'auteur présume *que ce dernier pourrait être la membrane des globules du lait;* et il se propose d'éclaircir ce fait.

Il paraîtrait, selon M. Schlossberger, que l'albumine et la fibrine ne se séparent pas en deux corps dans les mêmes circonstances que la caséine.

446. — Sur la transformation de la caséine en acide valérianique et en un nouveau corps; par M. J. Liebig (*Annalen der Chemie und Pharmacie,* t. LVII, p. 127, et *Revue scientifique et industrielle,* t. XXIV, p. 86).

Lorsqu'on fait fondre de la caséine avec son poids d'hydrate de potasse jusqu'à ce qu'il se dégage, outre l'ammoniaque, de l'hydrogène de la masse fondante; qu'on dissout le tout dans l'eau chaude, qu'on sursature faiblement avec de l'acide acétique, on obtient, par le refroidissement de la liqueur filtrée, une masse de fines aiguilles, très-peu solubles dans l'eau froide et insolubles dans l'alcool et l'éther. Par des dissolutions réitérées dans l'eau contenant un peu de carbonate de potasse et précipitation par l'acide acétique, on obtient ce corps à l'état de pureté, en aiguilles blanches et soyeuses.

La formule semble être $C^{16}AzH^{9}O^{5}$.

Ce corps, bien que facilement soluble dans les alcalis, se combine avec les acides. Les eaux mères fournissent une quantité considérable de leucine.

Lorsqu'on sursature la masse fondue avec de l'acide tartrique,

au lieu d'acide acétique, et qu'on soumet le liquide à la distillation, on obtient un produit acide. Celui-ci saturé par la baryte, évaporé à siccité et le sel résultant soumis à la distillation avec de l'acide phosphorique, fournit de l'acide valérianique, soit huileux, soit en solution aqueuse concentrée.

La leucine fondue avec l'hydrate de potasse dégage de l'ammoniaque et de l'hydrogène, et le résidu contient du valérianate de potasse. La formation de la leucine semble donc précéder celle de l'acide valérianique dans la réaction de la potasse sur la caséine.

A 2 atomes d'hydrogène près, la formule de la leucine peut être considérée comme exprimant un éther composé de 1 atome d'acide cyanique, 1 atome d'oxyde amylique et 2 atomes d'eau.

Une fusion prolongée de la caséine avec la potasse, fournit, outre l'acide valérianique, une quantité notable d'acide butyrique. Le produit brut de la distillation contient, outre l'acide valérianique, une substance volatile ayant l'odeur des matières fécales humaines, qui réduit l'argent du nitrate d'argent sans qu'elle contienne d'acide formique.

Les eaux mères alcalines, avant leur saturation par l'acide tartrique, fournissent une abondante cristallisation d'oxalate de potasse.

447. — De la détermination de l'urée dans les urines; par M. Heintz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVIII, p. 393).

L'auteur assure que la présence des différents principes que l'urine pathologique peut contenir, n'exerce aucune influence sensible sur sa méthode de dosage (voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 699). Il n'a jamais précipité de la bile, du sang, de l'albumine et du lait, que des quantités insignifiantes d'ammoniaque, soit qu'il mélange ces diverses substances à l'urine avant de les traiter par l'acide sulfurique, soit qu'il ait agi isolément sur chacune d'elles.

448. — Dosage de l'ammoniaque dans l'urine; par M. J. E. de Vry (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 383).

M. de Vry ayant eu l'occasion de reconnaître l'efficacité du sulfate de magnésie pour le dosage de l'ammoniaqne dans l'urine pathologique ammoniacale, a appliqué cette même méthode à l'urine normale, dont l'état acide empêche la formation du phosphate ammoniaco-magnésien. Il mélange l'urine fraîche avec du bicarbonate de

soude, filtre et précipite par le sulfate de magnésie. En quelques minutes, le précipité caractéristique se produit.

449. — Présence de l'urée dans les eaux de l'amnios; par M. Woehler (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 98).

Le liquide fut extrait de la poche amniotique, qui se présente intacte dans un accouchement normal.

450. — Sur les matières extractives de l'urine; par M. Scheerer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 180).

Ce travail renferme une analyse élémentaire des matières extractives de l'urine : M. Scheerer les sépare de l'urée et de l'acide urique, par l'emploi successif du nitrate de baryte, de l'acétate neutre de plomb et de l'acétate triplombique.

Après l'addition du nitrate de baryte, on filtre; l'acétate de plomb neutre donne un second précipité qui est également recueilli par filtration, et l'acétate tribasique fournit un troisième précipité qu'on sépare comme les précédents.

A la suite de ces divers traitements, l'urine ne contient plus que de l'urée; M. Scheerer y a vainement cherché l'acide lactique; mais l'acide sulfurique en sépare de l'acide acétique.

Le précipité obtenu par l'acétate de plomb neutre contient la majeure partie de la matière extractive et colorante. On isole celle-ci en traitant la masse par l'alcool et l'acide hydrochlorique; on évapore ensuite rapidement la dissolution au bain-marie. On a pour résidu une masse brune poisseuse; on la lave à l'eau froide, afin d'éloigner l'acide hydrochlorique, et l'on obtient une poudre soluble à peine dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très soluble dans les alcalis et leurs carbonates.

Le troisième précipité, traité comme le précédent, donne un produit analogue, mais de couleur moins foncée.

Les matières colorantes extractives ainsi obtenues diffèrent de composition suivant le moment de leur précipitation, suivant les individus et les conditions dans lesquelles elles se trouvent : on en peut juger par les nombres que consigne M. Scheerer.

1° Matière colorante provenant d'un homme de trente ans, bien portant. Urine jaune d'ambre; précipité par l'acétate neutre de plomb :

Carbone.....	61,312	61,440
Hydrogène.....	6,181	6,020
Azote.....	7,032	7,032
Oxygène.....	25,475	25,508

Même urine, deuxième précipité, par l'acétate de plomb :

Carbone.....	56,65
Hydrogène.....	4,10
Azote.....	6,25
Oxygène.....	33,00

2° Urine du même sujet, après l'usage d'huile de foie de morue pendant trois semaines.

PREMIER PRÉCIPITÉ. (*Acétate neutre.*)

Carbone.....	61,99
Hydrogène.....	6,32

DEUXIÈME PRÉCIPITÉ. (*Acétate basique.*)

Carbone.....	57,22
Hydrogène.....	5,46

3° Une urine foncée de phthisique.

PREMIER PRÉCIPITÉ. (*Acétate neutre.*)

Carbone.....	65,25
Hydrogène.....	6,59
Azote.....	6,79
Oxygène.....	21,37

DEUXIÈME PRÉCIPITÉ. (*Acétate basique.*)

Carbone.....	58,81
Hydrogène.....	5,84

4° Urine très-acide, colorée; affection grave ; phthisie : ascite, engorgement mésentérique.

PREMIER PRÉCIPITÉ. (*Acétate neutre.*)

Carbone	65,76
Hydrogène	6,01

5° Urine ictérique, après élimination de la matière colorante de la bile.

PREMIER PRÉCIPITÉ. (*Acétate neutre.*)

Carbone	64,99
Hydrogène	7,00

DEUXIÈME PRÉCIPITÉ. (*Acétate basique.*)

Carbone	60,19
Hydrogène	5,66

6° Fièvre typhoïde ; urine rouge.

PREMIER PRÉCIPITÉ. (*Acétate neutre.*)

Carbone	64,43	62,80
Hydrogène	6,30	6,39

DEUXIÈME PRÉCIPITÉ. (*Acétate basique.*)

Carbone	58,01
Hydrogène	5,95

7° Pneumonie ; durant la maladie et après la maladie. Les deux précipités réunis :

	État pathologique.	État normal.
Carbone	58,43	61,65
Hydrogène	5,16	5,60
Azote	8,83	7,29
Oxygène	27,58	25,46

La matière colorante de l'urine est plus ou moins oxydée. On peut facilement obtenir la portion moins oxydée en faisant bouillir l'urine et y versant alors de l'acide hydrochlorique. Le dépôt se dissout facilement dans l'alcool. Cette solution alcoolique évaporée donna :

Carbone	66,99
Hydrogène	5,95
Azote	7,12
Oxygène	19,94

Par une nouvelle évaporation de l'urine, on obtient encore une grande quantité de matière colorante qui renfermait dans un cas :

Carbone	65,51
Hydrogène	7,45
Azote	7,08
Oxygène	19,96

Cette matière colorante est très-oxydable : l'extrait du n° 6 exposé plusieurs jours à l'air, à une température de 60 à 70 degrés, en renouvelant constamment l'eau évaporée, ne donna plus que :

Carbone	58,63
Hydrogène	5,52

On peut remarquer un rapport de composition intéressant, en rapprochant la matière colorante du sang, celle de la bile et celle de l'urine. La proportion de carbone diminue en allant de la première aux deux autres. La proportion d'oxygène augmente au contraire. De sorte que si ces matières colorantes, toutes trois de nature animale, dérivent réellement l'une de l'autre, on observe entre elles un rapport de composition analogue à celui qui lie les produits de sécrétion aux aliments.

On en peut juger par le tableau suivant :

	Hématine d'après M. Mulder.	Pigment biliaire.	Pigment urinaire.
Carbone	70,49	68,19	58,43
Hydrogène	5,76	7,47	5,16
Azote	11,16	7,07	8,83
Oxygène	12,59	17,26	27,58

451. — Sur la détermination quantitative de l'acide urique par M. G. Heintz (*Archiv für Physiologie*, 1846, cah. 4 et 5).

On ne connaît qu'une seule expérience ayant pour but de faire

savoir jusqu'à quel point on peut compter sur la méthode usitée pour déterminer la quantité de l'acide urique dans l'urine, c'est celle de M. Lehmann, qui dissolvant 2,356 grammes d'acide pur dans de la lessive de potasse, le précipita par l'acide acétique, et trouva que le précipité sec s'élevait à 2,353 grammes.

On pouvait donc, d'après cela, croire la méthode usitée suffisante pour la pratique. Mais M. Liebig, ayant fait voir que le dissolvant de l'acide urique dans l'urine n'est pas l'hydrate de potasse, mais le phosphate de soude, l'expérience de M. Lehmann pouvait laisser encore à désirer.

M. Heintz a fait quelques expériences pour arriver à savoir quelle influence pouvaient exercer, sur la quantité d'acide urique précipitée, la présence du phosphate de soude et celle des matières colorantes de l'urine, qui se précipitent toujours avec lui. Il a aussi recherché l'influence que pourrait exercer à cet égard la présence dans l'urine du sucre de raisin, de l'albumine, du sang et de la bile. Voici les conclusions du travail dans lequel il donne les détails de ses expériences :

1° Que l'urine soit normale, ou qu'elle contienne du sucre de raisin, de l'albumine, du sang, la quantité de l'acide urique peut y être déterminée par voie de précipitation, au moyen d'un acide.

2° L'acide chlorhydrique convient parfaitement en l'absence de l'albumine. Dans le cas contraire, il faut employer l'acide acétique ou l'acide phosphorique qui ne précipitent pas l'albumine.

3° La perte qui résulte de la non absolue insolubilité de l'acide urique dans l'eau, s'élève à 0,09 de l'urine employée, et elle n'augmente pas en présence du sucre de raisin, de l'albumine, ni des parties solubles du sang. Mais elle est en partie compensée, dans tous ces cas, par le surcroît de poids qui résulte de la précipitation simultanée des matières colorantes.

4° La présence de la bile dans l'urine peut entraîner une plus grande perte dans le dosage de l'acide urique ; mais cette perte ne dépasse certainement jamais 0,25 de la quantité d'urine employée.

452. — Solubilité de l'acide urique dans le sérum du sang ; par M. Ure (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 65).

Il suffit de faire digérer le sérum avec de l'acide urique pour que celui-ci se dissolve, et soit ensuite précipité par un peu d'acide hydrochlorique. Après une digestion un peu prolongée, si on filtre le

sérum, et qu'on y ajoute de l'eau, il se fait un dépôt dans lequel le microscope permet de reconnaître l'urate de soude.

453. — Analyse d'un calcul urinaire; par M. L. Bley (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVII, p. 171).

Il provenait d'une jeune femme et fut expulsé sans opération chirurgicale. 9 morceaux pesaient 7 grains 25. Voici l'analyse de 5 grains :

Albumine	0,500
Graisse	0,250
Carbonate de chaux	1,250
Oxalate de chaux	0,750
Carbonate de magnésie	1,037
Nitrate de soude	0,125
Oxyde de fer et trace d'oxyde manganique	0,750
Mucosité de vessie et perte	0,538
	5,000

454. — Analyse chimique d'un calcul; par M. L. Bley (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 250).

Ce calcul traversa le canal de l'urètre et fut rendu par un homme vigoureux de quarante à cinquante ans.

Il contenait :

Carbonate de magnésie avec traces de carbonate de chaux	0,7500
Phosphate ammoniaco-magnésien	0,2500
Graisse animale	0,0625
Matière albuminoïde	0,0625

455. — Sur les calculs urinaires et intestinaux; par M. Th. Taylor (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXVIII, p. 36 et 192).

En dressant un catalogue de plusieurs calculs d'origine animale, M. Taylor a eu lieu de faire des remarques assez nombreuses sur leurs propriétés physiques et chimiques. Ce travail consiste surtout dans une confirmation des principaux faits déjà observés sur le

même sujet ; il contient cependant l'analyse d'une nouvelle espèce de concrétion qui consiste surtout en urate de potasse.

Ce calcul avait été, suivant toute probabilité, fourni par un iguana d'Amérique (espèce de lézard). Il avait l'aspect des calculs mixtes de phosphate calcaire et d'urate : il était d'un blanc sale, légèrement taché et formé de couches concentriques : l'analyse de deux calculs distincts a fourni :

	I	II
Acide urique avec traces d'oxalate de chaux.	78,64	78,36
Potasse	10,42	13,19
Ammoniaque	3,10	3,09
Chaux	1,89	1,49
Magnésie	0,00	0,29
Phosphate de chaux	0,32	0,02
Matière animale	2,73	0,43
Eau	1,67	1,80
Sulfate de soude et chlorure de sodium	traces	
	98,77	98,67

456. — Analyse des graviers existant dans les reins d'un homme mort d'albuminurie ; par M. Girardin (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 184).

Le rein, examiné par M. Girardin, avait un volume énorme et se trouvait rempli de graviers, qui n'offraient pas de différences bien notables avec ceux que l'on représente habituellement comme composés d'acide urique. L'auteur énumère les diverses matières qu'il a pu en extraire, et se résume en disant qu'ils étaient formés d'acide urique, souillé d'un peu de matière grasse, de cholestérine, de matière colorante du sang et d'une grande proportion d'albumine.

457. — Sur la présence des phosphates dans l'urine pathologique ; par M. Bence Jones (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 53).

Cette communication est la suite de celles que M. Bence Jones a déjà faites sur le même sujet : il est à regretter qu'il s'abstienne encore ici de fournir les nombres mêmes qu'il a obtenus, et se borne à indiquer des conclusions générales : il ne donne aussi aucun renseignement sur la méthode analytique dont il a fait usage.

Les affections nerveuses sont les seules où les phosphates prennent un chiffre plus élevé.

Dans les inflammations aiguës du cerveau, la même augmentation s'observe, elle est même proportionnelle à l'intensité du mal.

Le *delirium tremens* fait exception, et la sécrétion des phosphates est notablement diminuée.

Dans un cas de ramollissement des os, les phosphates terreux furent trouvés en proportion beaucoup plus forte.

458. — Élimination du soufre et du phosphore par les reins; par M. Ed. Ronalds (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIX, p. 406).

Le trouble des fonctions du foie ou des poumons introduit, suivant l'auteur, des modifications intéressantes dans la nature de la sécrétion urinaire. Le soufre et le phosphore existeraient alors dans les urines, sous un état particulier : le soufre, qui n'y serait point à l'état de sulfate, varierait de 3 à 5 grains par jour ; et le phosphore, rendu dans le même espace de temps et qui ne serait pas à l'état de phosphate, serait de 6 grains environ.

459. — Diminution de l'urée et de l'acide urique dans une affection cutanée; par M. Vogel (*L'Institut*, n° 621, p. 415).

Cette urine, rendue dans un cas de *prurigo formicans*, offrait les proportions suivantes :

Eau.....	98,228
Sels fixes.....	1,388
Urée.....	0,330
Acide urique.....	0,054
	100,000

M. Vogel pense que l'énorme diminution d'urée tient à la nature même de la maladie. Aucune indication, d'ailleurs, des circonstances dans lesquelles l'urine a été recueillie, ce qui eût été indispensable pour donner quelque intérêt au chiffre d'abaissement de l'urée.

460. — Calcul urinaire d'un cheval arabe; par M. A. Landerer (*Repertorium für die Phamacie*, t. XLII, p. 63).

Substance huileuse soluble dans l'éther..	2
Id. brune soluble dans l'alcool...	10
	12

Report....	12
Corps extractifs solubles dans l'eau, plus des hydrochlorates et sulfates, et mucosité de vessie.....	11
Phosphate de chaux.....	32
Id. de magnésie.....	16
Carbonate de chaux.....	18
Id. de magnésie.....	9
Traces de silice et perte.....	2
	100

La pierre avait la grosseur d'un œuf de pigeon; sa couleur était jaune brun, et son odeur balsamique.

461. — Concrétions uriques d'un bœuf; par M. C. Heerlein (*Archiv der Pharmacie*, LXVI, p. 261).

Elles consistaient en petits grains très-friables, variant de la grosseur d'une tête d'épingle à celle d'un pois.

La composition se représentait en centièmes par :

Carbonate de chaux.....	50,3
Phosphate de chaux.....	14,8
Magnésie.....	8,4
Acide carbonique.....	4,5
Substances organiques.....	17,0
Eau.....	5,0
	100,0

462. — Pierre urinaire trouvée dans un pélican tué en Grèce; par M. Landerer (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 53).

Composition en 100 parties.

Acide urique et urate d'ammoniaque...	81
Phosphate de chaux et de magnésie....	3
Carbonate de chaux.....	8
Substance jaune grasse, soluble dans l'éther.....	2
	94

Report....	94
Corps amers, extractifs et solubles en partie dans l'eau, en partie dans l'éther.....	2
Chlorures.....	4
	100

Ce calcul avait la grosseur d'une noisette; sa consistance n'était pas ferme; il répandait une odeur grasse particulière par le frottement; il était amer au goût, et sous le pilon se pelotait comme la neige. L'acide nitrique fournissait à chaud une solution rouge de sang avec dégagement d'acide carbonique. La potasse caustique fit remarquer une odeur bien prononcée d'ammoniaque.

463.—Sur l'urine de chat; par M. Landerer (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 366).

Cette note porterait à croire que l'urine de chat contient du sulfocyanure : cependant les réactions ne sont point assez décisives pour qu'on puisse l'affirmer.

464.—Note sur un bézoard fauve; par M. Guibourt (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 87).

Ce bézoard qui avait appartenu à Baumé était ovale, un peu réniforme, du poids de 29,9 grammes, à surface très-polie et très-brillante, d'un brun foncé et un peu verdâtre à l'extérieur, mais d'un fauve rougeâtre à l'intérieur et non fusible. M. Guibourt s'est assuré que ce bézoard contenait de l'acide ellagique, comme celui qui fut examiné par MM. Woehler et Merklein. Il y signale en outre une matière jaune qu'il a déjà reconnue dans la noix de galle (*Revue scientifique et industrielle*, t. XIII, p. 61) et qu'il nomme *acide lutéogallique*. Ainsi les bézoards de cette nature contiendraient deux principes essentiellement organiques.

M. Guibourt résume les différences principales qui existent entre le bézoard fauve ou ellagique provenant du porc et le bézoard résineux vert ou lithofellique produit par le *pasen* ou *ægagre de Perse :* le bézoard fauve diffère du bézoard résineux vert ou bézoard lithofellique par sa couleur fauve rougeâtre intérieure, par le manque de saveur amère, par une dureté, une ténacité plus grande et par une pesanteur spécifique plus forte; car il pèse 1,595, tandis que le bézoard lithofellique ne pèse que 1,132. Le bézoard fauve n'est

pas fusible au feu; l'autre s'y fond avec une grande facilité. Enfin le premier est difficilement attaqué par l'alcool bouillant qui dissout très-facilement le bézoard lithofellique.

465. — Sur la bile; par M. Platner (*Rapport annuel sur les progrès de la Chimie*, 7e *année*, p. 482).

Le procédé que M. Platner a décrit le premier (voir *Annuaire de Chimie*, 1845, p. 505) pour obtenir le bilate de soude, et sur lequel nous donnons de nouvelles indications fournies par M. Verdeil, ne fait pas obtenir constamment un sel de soude cristallin. M. Platner prétend que lorsqu'on n'obtient pas ce sel, cela tient à ce que, après avoir dissous le bilate dans l'alcool, on n'en a pas assez concentré la dissolution. Suivant M. Berzelius, le bilate de soude cristallin ne s'obtient jamais avec la bile qu'on recueille en hiver et qui a été conservée dans la vésicule; ce produit est le résultat d'une altération de la bile, aussi le retire-t-on constamment lorsque la bile est restée dans des vases ouverts, et répand une odeur ammoniacale. M. Berzelius ajoute que l'acide sulfurique précipite de cette bile cristallisée de l'acide bilifellinique, qui se convertit au contact de l'éther en cristaux écailleux d'acide cholique.

M. Platner a fait connaître une nouvelle méthode pour préparer l'acide cholique de M. Gmelin. On mélange 1 kilogramme de bile fraîche avec 180 à 200 gouttes d'acide hydrochlorique; on laisse le mucilage se précipiter, et quand après quelques heures la liqueur s'est clarifiée, on la décante dans un vase plat dans lequel on l'expose pendant quelques jours à une température de 16 à 20 degrés, puis pendant douze heures à une température de 30 à 40 degrés. Au bout de ce temps on peut obtenir jusqu'à 12 grammes d'acide cholique cristallisé sous forme d'aiguilles isolées, ou bien en grains de la grosseur d'une tête d'épingle et composés d'aiguilles enchevêtrées. Il arrive cependant quelquefois qu'on n'en obtient pas. Il est nécessaire que l'air ait un libre accès; ce qui prouve que cet acide est évidemment un produit de métamorphose qui précède la formation des acides résineux, et M. Platner a remarqué qu'en le dissolvant dans l'alcool et évaporant la solution à siccité un grand nombre de fois de suite, on peut le faire passer à l'état de ces acides résineux (acide choloïdique). Il est peu soluble dans l'eau bouillante et s'en dépose à l'état cristallisé par le refroidissement. Il est très-soluble dans l'alcool, et s'y dissout moins lorsque ce dernier

contient de l'éther, dans lequel il est insoluble. Il se dissout assez bien dans l'acide sulfurique concentré, mais beaucoup moins dans les acides chlorhydrique et nitrique concentrés. En revanche, il se dissout dans la bile et s'empare de la soude qu'elle contient. Il chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins; sa dissolution ne précipite pas les sels plombiques, cupriques, mercureux, ni argentiques. D'après une analyse de M. Posselt, il est composé de :

Carbone.....	46,96
Hydrogène.....	15,90
Azote.....	3,21
Oxygène.....	33,93
	100,00

Ces résultats diffèrent essentiellement de ceux obtenus par M. Dumas.

Cette analyse confirme l'opinion de M. Platner, qu'il est un acide différent. Il produit avec du sucre et de l'acide sulfurique ou chlorhydrique chauds, la coloration violette qui est une réaction sûre de la bile.

M. Plattner a trouvé qu'une dissolution de bile diluée produit des précipités dans une dissolution aqueuse et diluée de blanc d'œuf, dans le lait mélangé avec de l'acide tartrique en excès, dans une dissolution de fibrine dans l'acide acétique, dans une dissolution de pepsine et d'albumine dissoutes pendant la digestion dans le suc gastrique, dans une dissolution de gélatine mélangée avec de l'acide chlorhydrique, et il a cité quelques expériences sur les différentes propriétés de ces précipités.

466. — Sur la bile cristallisée; par M. Verdeil (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 311).

M. Platner est parvenu, comme on le sait, à retirer de la bile un sel de soude cristallisé (bilate de soude) composant la meilleure partie des matériaux solides qui s'y trouvent contenus; M. Verdeil vient d'apporter une grande simplification au mode de préparation.

Il dessèche au bain-marie le liquide de la vésicule, et traite le résidu par environ 20 parties d'alcool absolu : le mucus reste indissous, le bilate de soude et la matière colorante passent dans l'alcool et sont séparés par le filtre des parties insolubles. A l'aide du charbon

animal, on enlève la matière colorante, et l'on obtient ainsi une liqueur tout à fait incolore. On ajoute ensuite de l'éther à la liqueur alcoolique jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler; on bouche avec soin et l'on abandonne le vase au repos. Il suffit de quelques heures pour que le bilate de soude se dépose sur les parois du vase en fines aiguilles qui se réunissent en groupes concentriques. On rassemble les cristaux sur un filtre, on les lave avec de l'éther alcoolisé, puis l'on dessèche au-dessus de l'acide sulfurique.

Il est tout à fait indispensable de faire usage d'alcool absolu, autrement le sel de soude ne cristallise pas. M. Verdeil a remarqué qu'il n'est point exempt d'un peu de sel marin qui se dissout dans l'alcool absolu à la faveur du bilate alcalin; pour séparer ce mélange, il refroidit fortement l'alcool absolu, et y redissout le bilate de soude; de cette manière, le sel marin ne passe plus dans l'alcool.

L'alcool fut chassé par la distillation; et le sel de la bile, séché à 100 degrés et soumis à l'analyse, a donné, en rapport d'équivalents, les quantités suivantes:

		En centièmes.
C.	43,92	60,35
H.	39,81	9,15
Az.	1,33	3,24
S.	1,04	3,66
O.	9,04	16,46
NaO.	1,00	7,15

Ce qui peut se traduire en formule par:

$$C^{44}H^{40}AzSO^{9}, NaO.$$

Le bilate de soude donne, avec l'acétate de plomb, un précipité basique qui a un aspect résinoïde, et se laisse pulvériser facilement lorsqu'il a été séché à 100 degrés. Ce composé se ramollit dans l'eau chaude et se dissout dans l'alcool. Il renferme:

C.	40,68
H.	4,97
PbO.	35,26

M. Verdeil a reconnu que la bile cristallisée se convertissait, par l'acide hydrochlorique, en sel marin, acide choloïdique et taurine.

Il a confirmé ainsi les indications fournies par M. Demarçay. On fait bouillir quelques heures, puis on filtre; l'acide choloïdique se sépare sous forme d'une matière résinoïde; on évapore la liqueur, puis on la reprend par l'alcool, qui laisse déposer en premier lieu le sel marin, et ensuite la taurine.

467. — Études sur la bile; par M. Gorup-Besanez (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 129).

1° Bile de bœuf.

L'auteur a pour but d'étudier les phénomènes de la décomposition spontanée de la bile et de reconnaître le rôle que le mucus de la vésicule biliaire joue dans cette décomposition.

1° La bile retirée de cinq à six vésicules de bœuf fut versée dans un vase permettant l'accès de l'air et abandonnée à elle-même de 30 à 35 degrés.

2° Du bilate de soude pur fut dissous dans environ vingt parties d'eau avec un peu de mucus intestinal frais, puis cette solution fut abandonnée comme la précédente.

3° Une autre solution de bilate, mais sans addition de mucus fut laissée en digestion sous l'influence de l'atmosphère. Des trois côtés l'eau fut restituée au fur et à mesure qu'elle s'évapora.

Au bout de deux ou trois jours la bile prit une teinte brun foncé, et il se forma en même temps à la surface une pellicule jaune verdâtre qui se déposait au fond du vase à mesure que la décomposition marchait, mais qui se reproduisait toujours à la surface. Cette pellicule offre au microscope de nombreuses molécules de matière colorante, des granulations grisâtres, des cristaux isolés de sel marin et d'innombrables infusoires (vibrions) qui se meuvent très-lentement.

La bile mise alors en communication avec un appareil à gaz ne dégagea pas une bulle gazeuse pendant l'espace de deux jours; elle fut dès lors remise dans les conditions premières. L'odeur devint de plus en plus fétide et au bout de trois semaines la réaction de neutre qu'elle était, devint alcaline. On n'y voyait plus d'infusoires vivants, mais en revanche une quantité extrême de jolis cristaux de sel marin, et de cristaux plus grands de phosphate ammoniaco-magnésien.

La substance fut alors évaporée au bain d'eau et, afin d'en extraire

le mucus, épuisée par l'alcool. Il resta une masse grisâtre et poisseuse, amorphe et granulée, contenant çà et là de grands et beaux prismes transparents, à six et à quatre faces.

Le résidu fut traité par l'eau froide ; la liqueur filtrée fut concentrée, mélangée d'un peu d'alcool et abandonnée à la cristallisation. A l'aide de la solution dans l'eau et de cristallisations réitérées, les cristaux atteignirent un état de parfaite pureté.

Ce sont des prismes incolores, transparents et à faces miroitantes. Ils craquent sous la dent, n'ont pas de saveur, se dissolvent facilement dans l'eau et cette solution ne réagit pas sur les couleurs végétales. Chauffés sur le platine, ils se gonflent, brunissent, fondent en répandant des vapeurs de matières animales brûlées, et laissent un charbon assez volumineux d'une combustion difficile, mais pas de cendres.

Dans l'alcool les cristaux ne sont pas solubles, mais ils le sont dans l'acide nitrique. Ils furent séchés à 100 degrés, et donnèrent des résultats analytiques qui établissent leur identité avec la taurine.

L'extrait alcoolique de la bile fut d'abord décoloré au moyen du noir animal, puis distillé et agité avec l'éther. La solution éthérée fut distillée à son tour et il resta une assez forte quantité d'un magma brun et gras, très-acide, et exhalant une odeur d'huile de poisson. Quand on le traite par l'eau il se forme un trouble laiteux, et si l'eau est chaude, à la longue cette odeur d'huile de poisson se change en odeur d'ambre ainsi que cela a déjà été observé avec de la bile fraîche. Ce principe odorant n'est détruit ni par les acides ni par les alcalis, mais il est absorbé par l'éther.

L'auteur rappelle à ce sujet que quand on distille la bile fraîche, le produit de distillation acquiert à l'air cette même odeur de musc.

L'eau avec laquelle avait été traité le résidu éthéré, donna par la distillation un produit opalin, recouvert d'une pellicule et répandant également une odeur de musc, tandis qu'il resta dans le ballon une masse grasse et poisseuse.

Le résidu éthéré se dissout facilement dans l'alcool et dans l'ammoniaque, mais presque pas dans l'eau. La solution alcoolique a une forte réaction acide et dépose en se refroidissant des cristaux en aiguilles rassemblées sous forme d'étoiles et offrant toutes les propriétés de l'acide margarique ; la solution ammoniacale précipitée par le chlorure de barium, donna un produit trop peu abondant

pour que l'on pût reconnaître si c'était une combinaison des acides que M. Berzelius nomme fellinique et fellanique.

Ce qui est certain, c'est que le résidu éthéré était un mélange de plusieurs acides gras ; et le travail de M. Redtenbacher sur l'oxydation de l'acide choloïdique montre que très-vraisemblablement ces acides ne proviennent pas exclusivement de graisses originairement mélangées à la bile, mais bien plutôt d'une décomposition postérieure de cette bile.

La bile en putréfaction séparée, comme on vient de le voir, du mucus et de la taurine, ainsi que des corps solubles dans l'éther, offre dans la solution aqueuse faible les caractères suivants :

La réaction est légèrement alcaline ;

L'acide acétique produit un volumineux précipité blanc de consistance molle ; il en est de même avec les acides oxalique, hydrochlorique et sulfurique, les acétates de plomb et d'argent ;

Le sucre et l'acide sulfurique produisent une coloration rouge violet foncé.

On précipite complétement cette solution aqueuse par l'acide acétique et le produit fut traité par l'eau jusqu'à ce qu'il fût devenu solide et pulvérulent, et qu'avec la potasse il ne dégageât plus d'ammoniaque. Séché alors, dissous dans l'alcool et filtré, il fut de nouveau décoloré à l'aide du noir animal, puis desséché. Il offre, en cet état, une masse blanche, cassante, amère que l'on peut facilement réduire en une poudre très-fine, d'un blanc éblouissant et très-susceptible d'irriter les organes de la respiration.

La masse primitivement pâteuse, s'amollit encore à une douce chaleur, se solidifie par le refroidissement, et ne fond, lorsqu'elle a été complétement séchée, qu'au delà de 100 degrés. Elle est presque insoluble dans l'éther et dans l'eau, mais soluble dans l'alcool soit à chaud soit à froid, et cette solution est acide.

Elle se dissout complétement dans la potasse, mais moins bien dans l'ammoniaque. Cette dernière solution, mise en ébullition, devient laiteuse et sépare un précipité qu'une addition d'ammoniaque ramène en solution. Mais, du reste, un excès d'ammoniaque, tout aussi bien qu'un excès d'eau, fait apparaître un précipité. Cette réaction est propre à l'acide cholanique de M. Berzelius ; mais la quantité du précipité, ainsi séparée, était trop faible pour que M. Gorup-Besanez ait pu entreprendre une analyse décisive.

Quant au précipité principal, deux analyses ont donné à M. Gorup-Besanez les nombres suivants :

Carbone.....	72,51	72,97
Hydrogène. ...	9,78	9,86
Oxygène.....	17,71	17,17

ce qui concorde avec la formule de l'acide choloïdique.

La solution alcoolique, légèrement chauffée avec les carbonates alcalins, en expulse l'acide carbonique. Calciné avec la chaux sodique, ce corps ne dégage pas d'ammoniaque, et avec le nitrate de potasse et le carbonate de baryte, ne produit pas de sulfate de baryte. Il ne contient ainsi ni azote ni soufre.

Chauffé sur une lame de platine, il brunit et se fond en répandant des vapeurs d'une odeur d'encens; il brûle avec une flamme fuligineuse, et laisse un charbon de combustion assez difficile et pas de cendres.

Quant à la solution aqueuse d'où l'acide acétique avait précipité l'acide cholanique, elle retenait un peu de matière biliaire non décomposée, mais surtout du sel ammoniac, du chlorure de sodium et de la soude combinée à l'acide acétique.

La seconde solution, celle du bilate de soude mélangée d'un peu de mucus, offre d'abord les mêmes phénomènes que la bile pure abandonnée à la putréfaction. Pendant dix ou douze jours la réaction de la liqueur est légèrement alcaline, et l'acide acétique n'y produit aucun précipité; mais, plus tard, cette réaction devient tout à coup franchement acide, et la précipitation par l'acide acétique s'effectue. Cela cependant ne dure que quelques jours, et l'alcalinité reparaît.

L'odeur du liquide ne se peut mieux comparer qu'à celle du lait aigre : elle est très-prononcée ; il se forme en même temps des végétations mycodermiques très-abondantes.

La solution étendue d'eau et filtrée fut précipitée par l'acide acétique et donna une masse blanche et pâteuse offrant les mêmes propriétés que le précipité analogue obtenu avec la bile brute, et fut traitée de même. L'analyse montra que c'est effectivement de l'acide choloïdique :

Carbone.....	72,97
Hydrogène.....	10,16
Oxygène.....	16,87

Cette substance, dissoute dans une lessive de potasse affaiblie et

précipitée de nouveau par l'acide acétique, conserve la même composition :

Carbone.....	72,37
Hydrogène.....	10,12
Oxygène.....	17,51

La liqueur séparée de cette substance fut évaporée et le produit épuisé par l'alcool. La plus grande partie resta indissoute sous forme de masse jaunâtre cristalline.

Au moyen du microscope on y reconnaît des cristaux de taurine. Cette masse fut dissoute dans l'eau, puis filtrée et cristallisée plusieurs fois. On obtint ainsi de grands prismes beaux et limpides de taurine; et ce traitement du bilate de soude peut être recommandé comme le plus simple et le plus expéditif pour la préparation de cette substance.

Ce qui avait été dissous par l'alcool dans le lavage consistait en sel marin et en sel ammoniac.

Il reste encore à parler de la troisième solution, celle de bile pure sans addition de mucus. Les phénomènes sont exactement les mêmes, seulement la marche en est plus lente. Mais la décomposition est singulièrement stimulée quand on ajoute à la solution des infusoires produits par la fermentation d'une autre solution de bile. Ces infusoires agissent évidemment comme ferment. Il en est de même si, quand la décomposition est déjà en train, on ajoute du mucus biliaire ou intestinal.

Ainsi, dans les circonstances qui précèdent, la bile se convertit en taurine, acide choloïdique de M. Demarçay, en sel ammoniac et en chlorure de sodium. La soude qu'on sépare en ajoutant de l'acide acétique saturait certainement la matière propre de la bile. La production de l'acide cholanique de M. Berzelius, dans les circonstances précédentes, reste douteuse.

Le principal produit, quant à la quantité, dans cette décomposition de la bile est l'acide choloïdique qui se trouve être à la taurine dans le rapport de 5 à 1.

L'auteur fait encore connaître un autre essai dans lequel il s'est manifesté des phénomènes différents. La bile de sept à huit vésicules fut mélangée et abandonnée pendant trois mois dans une cave où la température n'excéda jamais 10 ou 12 degrés. Pendant ce temps, l'eau évaporée ne fut jamais renouvelée. Au bout de trois mois la

liqueur avait pris une teinte jaune sale, la substance était membraneuse et s'était couverte à la surface et aux parois du vase de nombreux infusoires. Elle répandait une odeur putride, ammoniacale et sa réaction était alcaline. Amenée à siccité et traitée par l'alcool, elle donna aussi de la taurine.

La solution alcoolique fut alors traitée, comme précédemment, par le noir animal, évaporée, puis agitée avec l'éther qui fit déposer des cristaux d'acide cholique.

La solution aqueuse qui servit à épuiser la masse biliaire, donna, par l'acide acétique, un volumineux précipité, d'abord sous forme de liquide oléagineux jaune brun et qui, à une douce chaleur, devint solide et pulvérulent. Desséché complétement, il n'est plus susceptible de fondre dans l'eau bouillante; il ne se dissout que très-difficilement dans l'alcool froid; il fut exposé dans l'alcool à une douce chaleur.

Le lendemain, le tout s'était changé en une masse cristalline à la surface de laquelle apparaissaient des gerbes d'aiguilles ayant l'éclat de la soie.

Ces cristaux furent lavés avec de l'alcool froid, pressés dans le papier, puis dissous dans l'alcool chaud; l'eau mère cristallise presque jusqu'à la dernière goutte.

A cet état de pureté, on reconnaît que les cristaux appartiennent au système quadratique; ils sont limpides, mais perdent leur transparence à l'air; ils donnent sans peine une poudre électrique d'un blanc éclatant, très-légère; leur saveur est amère avec un arrière-goût aigre-doux; ils ne se dissolvent presque pas dans l'eau, peu aussi dans l'éther, difficilement dans l'alcool froid, mais promptement dans l'alcool chaud, la potasse et l'ammoniaque. Leur solution alcoolique réagit acide et décompose les carbonates alcalins. Ils fondent beaucoup au-dessus de 100 degrés, et à 120 degrés perdent encore de l'eau. Traités par la chaux sodique, ils ne dégagent pas d'ammoniaque; ils ne contiennent pas de soufre non plus; chauffés sur une lame de platine, ils brunissent, fondent en répandant une odeur d'encens et laissent un charbon de combustion facile et complète. Traités par le sucre et l'acide sulfurique, ils donnent comme la bile même, une belle coloration violette.

M. de Kobell a déterminé la forme des cristaux d'acide cholique; ils appartiennent au système quadratique; ce sont des pyramides quadrangulaires, avec les faces du prisme diagonal, ces dernières

très-petites et comme troncatures des angles solides. Les angles de la pyramide sont approximativement 117° et 95°,30′.

L'analyse a donné pour nombres :

Carbone.....	69,34	69,59
Hydrogène.....	9,98	10,08
Oxygène.....	20,68	20,33

C'est ce même acide que MM. Theyer et Schlosser ont obtenu par une autre voie en traitant la bile par la potasse, et les propriétés énumérées plus haut, montrent suffisamment que c'est aussi l'acide trouvé par M. Demarçay et analysé par M. Dumas.

La taurine, l'acide cholique et l'ammoniaque furent donc dans cet essai spécial les principaux produits de la fermentation spontanée de la bile.

L'auteur a analysé le choloïdate et le cholate d'argent ; il a obtenu pour le premier 16,49 pour 100, pour le second 20,49 pour 100 d'argent métallique, ce qui donne pour le premier acide un poids atomique de 7468, pour le second 5630. Ces chiffres ne s'accordent pas exactement avec ceux de MM. Theyer et Schlosser ; aussi M. Gorup-Besanez pense-t-il, d'accord avec M. Redtenbacher, que dans le lavage à l'eau, les sels subissent une certaine décomposition qui affecte le résultat de l'analyse.

En terminant cet examen de la bile de bœuf, l'auteur rapporte encore un résultat conforme à celui que M. Redtenbacher a déjà signalé ; une solution de bile laissée pendant neuf mois en fermentation, et dans laquelle l'eau évaporée fut constamment renouvelée, devint fortement acide ; distillée avec l'eau, elle donna effectivement de l'acide acétique.

2° Bile de l'homme.

M. Gorup-Besanez voulut constater si la constitution de la bile de l'homme était la même que celle de la bile de bœuf; il a reconnu qu'elle subit la même marche de fermentation et produit les mêmes substances. Les quantités sur lesquelles on peut agir ici, ne permettent, il est vrai, souvent que des observations faites au microscope, mais il admet comme démontrée, la présence de l'acide choloïdique, de l'ammoniaque et de la taurine.

3° Mucus biliaire.

La substance analysée ici, provenait d'une femme de soixante ans,

morte d'apoplexie. Le mucus fut purifié par des lavages réitérés à l'alcool et à l'éther; le produit obtenu était parfaitement blanc, friable; il fut séché à 120 degrés.

L'analyse donna, sauf un léger excès d'azote, des nombres concordants avec ceux de M. Scheerer.

Carbone.....	51,68
Hydrogène.....	7,06
Azote.	13,22
Oxygène.....	28,04

Il renfermait en outre 3,53 pour 100 de cendres.

4° Bile de porc.

Cette bile est immédiatement précipitable par l'acide acétique; on obtient un précipité pâteux qui consiste en acide choloïdique.

La bile de porc ne contient pas et ne fournit pas de taurine.

Du reste avec le sucre et l'acide sulfurique, la solution alcoolique prend la coloration violette connue, et cette solution évaporée, puis dissoute dans l'eau, a une saveur amère et toutes les propriétés de la bile même.

L'acide choloïdique, chauffé à 140 degrés, ne fond pas encore, mais il paraît, ainsi que l'indique l'analyse, se changer en un corps analogue à la dyslysine :

Carbone.....	77,77
Hydrogène.....	10,38
Oxygène.....	11,85

468. — De la présence du cuivre dans la bile, et des moyens de découvrir ce métal; par M. Gorup-Besanez (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 145).

Les essais de M. Gorup-Besanez mettent hors de doute la présence du cuivre dans les produits de la sécrétion biliaire de l'homme. Un calcul brut du poids de 2 grammes en fournit des quantités très-appréciables; la bile extraite de plusieurs vésicules contenait également du cuivre.

La bile du bœuf renfermait des parcelles métalliques précipitables par l'hydrogène sulfuré, mais qui semblaient appartenir au plomb plutôt qu'au cuivre.

Pour découvrir la présence de ces métaux, il faut détruire la matière organique et agir sur les cendres; quant aux réactifs propres à déceler le cuivre, on en possède plusieurs d'une extrême sensibilité. L'auteur propose un moyen nouveau : après avoir dissous les cendres dans l'acide sulfurique faible, il chasse l'excès d'acide par évaporation, ajoute de l'eau, précipite par l'hydrogène sulfuré, et traite le sulfure de cuivre par l'acide nitrique. Il évapore de nouveau, neutralise l'excès d'acide et détermine le dépôt du métal sur du platine. Pour cela on plonge simultanément, dans le liquide légèrement acide, une lame de zinc et un fil de platine assez fort; les deux métaux doivent se toucher hors de la solution.

469. — Action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique et la cholestérine; par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 145).

Après avoir purifié la matière propre de la bile (bilate de soude), M. Redtenbacher la convertit par l'action des acides sulfurique ou hydrochlorique en acide choloïdique de M. Demarçay (mélange d'acides fellinique et cholinique, suivant M. Berzelius). L'acide choloïdique a ensuite été traité par l'acide nitrique; les produits de la réaction restent les mêmes quelle que soit la concentration de ce dernier.

Si l'on arrose l'acide choloïdique avec 4 ou 5 fois son volume d'acide nitrique concentré, la réaction s'établit de suite; il se fait une masse molle et résineuse, en partie dissoute. On introduit le tout dans une cornue de grande dimension, puis on distille jusqu'à réduction du volume au cinquième. On reporte dans la cornue le produit distillé; on y rajoute un peu d'acide nitrique, et l'on réduit de nouveau le mélange au cinquième. Si les vapeurs nitreuses ont cessé de se montrer on ne continue plus, mais on ajoute au produit distillé deux fois son volume d'eau, on reporte le tout dans la cornue et on distille une dernière fois.

Les produits de la réaction sont ainsi partagés en matières volatiles qui sont condensées avec soin, et en une masse cristalline que retient la cornue; celle-ci est d'un blanc jaunâtre, molle, épaisse, en partie insoluble dans l'eau et fortement imprégnée d'acide nitrique.

La partie volatile consiste en un liquide acide, quelquefois coloré en bleu par l'acide nitreux; au fond de ce liquide se dépose

un corps oléagineux, à sa surface nage une huile légère. Cette huile légère est un mélange d'acides caprique $C^{20}H^{20}O^4$, caprylique $C^{16}H^{16}O^4$, valérianique $C^{10}H^{10}O^4$, et butyrique $C^8H^8O^4$. L'eau acide renferme aussi beaucoup d'acide acétique.

Quant à l'huile pesante elle se dédouble promptement en deux corps nouveaux, l'*acide nitrocholique* et le *cholacrol*, dont elle n'est peut-être qu'un mélange.

La masse qui reste dans la panse de la cornue ne doit plus être attaquable par l'acide nitrique : elle renferme de l'acide oxalique, et deux produits acides que M. Redtenbacher nomme *acides choloïdanique et cholestérique.*

Huile pesante ; acide nitrocholique et cholacrol. — L'huile pesante qui doit fournir l'acide nitrocholique et le cholacrol peut être lavée à l'eau dans laquelle elle est presque insoluble. Elle est limpide, incolore, ou un peu jaune. Sa vapeur est étourdissante et paraît dangereuse à respirer. Lorsqu'on la chauffe elle répand des vapeurs nitreuses, et à 100 degrés elle fait explosion en produisant une flamme bleuâtre. Cette huile est soluble dans l'alcool et dans les matières grasses. Une lessive alcaline fait déposer le cholacrol, qui conserve un aspect huileux et son insolubilité dans l'eau, tandis que l'acide nitrocholique forme un sel alcalin qui se dissout.

Acide nitrocholique. — Cet acide ne peut être séparé de l'alcali auquel il s'est combiné : M. Redtenbacher n'en a étudié que le sel potassique.

On évapore la lessive alcaline au-dessus de l'acide sulfurique, et le nitrocholate de potasse donne de petits cristaux qui peuvent devenir plus volumineux lorsqu'on les redissout ; ils sont jaunes et rappellent la forme du ferrocyanure de potassium. Il faut éviter de chauffer leur dissolution dans l'eau ; elle se décomposerait ; tout au plus doit-on employer de l'eau tiède. Le sel a une odeur suffocante particulière ; chauffé à 100 degrés il fait explosion. Il s'altère même à l'air et tend à se projeter en se décomposant.

Lorsqu'on fait bouillir la solution aqueuse elle laisse déposer des cristaux de salpêtre ; par l'addition de l'acide sulfurique elle fournit des acides nitreux, nitrique et prussique, ainsi qu'une huile grasse. Les solutions métalliques n'y forment pas de précipité.

La préparation de ce sel ne réussit pas toujours ; parfois le liquide, jaune d'abord, devient violet et donne des cristaux roses et violets.

L'analyse offrait des difficultés à cause de la permanence des produits nitreux qui se forment dans la décomposition. Les nombres conduisent à la formule :

$$C^2HAz^4O^9, KO.$$

On pourrait représenter cet acide par 2 équivalents d'acide nitrique AzO^5, et 1 équivalent d'urée qui se seraient unis en éliminant 2 équivalents d'eau.

$$\underset{\text{Urée.}}{C^2H^4Az^2O^2} + 2AzO^5 = \underset{\text{Acide nitrocholique libre.}}{C^2HAz^4O^9, HO} + 2HO.$$

Le *cholachrol* fut lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium fondu, puis décanté. Il est non-seulement neutre, mais entièrement indifférent avec la potasse et les acides. Chauffé à 100 degrés il se décompose en dégageant de l'acide nitreux; il brûle parfois de lui-même avec une légère explosion, et laisse un résidu qui a une odeur de graisse.

Il a pour composition :

$$C^8H^5Az^2O^{13}.$$

Acide choloïdanique et cholestérique. — Par le refroidissement, le résidu de la cornue se sépare en deux couches, l'une consistant en un corps cristallin, mais surnageant comme de l'écume; c'est l'*acide choloïdanique*; l'autre inférieure constitue un liquide épais, jaune brun, très-acide et fort amère, où se trouve l'*acide cholestérique.*

L'acide choloïdanique est jeté sur un filtre où on l'arrête avec du verre en poudre, on le lave à l'eau. Il devient laiteux ainsi que l'eau de lavage; il est alors dissous dans l'eau chaude 2 ou 3 fois, jusqu'à ce que les cristaux deviennent blancs éblouissants. Ce sont de longs prismes capillaires qui donnent au liquide l'éclat du satin. Sur le filtre, ils se retirent et forment une espèce de tissu d'amiante très-léger et très-lâche; ils sont presque insolubles dans l'eau froide et se dissolvent difficilement dans l'eau chaude; aussi faut-il beaucoup d'eau pour faire cristalliser une petite quantité d'acide. L'alcool le dissout facilement; les acides nitrique et hydrochlorique le dissolvent à chaud, sans l'altérer; à 100 degrés il ne perd rien de son poids, au delà il fond, noircit, répand une odeur âcre et laisse un résidu charbonneux.

Cet acide a pour composition $C^{16}H^{12}O^{7}$. Mais il est très-difficile d'établir sa capacité de saturation; les sels alcalins ne cristallisent pas, et les sels métalliques qui sont insolubles abandonnent incessamment leur acide. Néanmoins ce dernier peut être séparé sans changement de composition.

Acide cholestérique. — Le liquide que surnageait l'acide choloïdanique laisse déposer, lorsqu'on l'étend d'eau, une masse résinoïde qui est d'autant plus abondante que l'oxydation a été moins avancée. On en débarrasse la liqueur en filtrant, concentrant, étendant de nouveau d'eau; opération qu'on répète tant que l'addition d'eau donne naissance à un dépôt résineux mou. L'eau mère purifiée ne contient plus que de l'acide oxalique et de l'acide cholestérique.

Le seul moyen de les séparer consiste à les transformer en sel argentique.

A cet effet, on sature la liqueur acide d'ammoniaque, et on précipite par le nitrate d'argent.

Le précipité blanc abondant est repris par l'eau bouillante : l'oxalate d'argent reste insoluble, tandis que le cholestérate argentique se dissout et se dépose, par le refroidissement, en croûtes cristallines. Ce sel, décomposé en présence de l'eau par l'hydrogène sulfuré, fournit une solution aqueuse d'acide cholestérique. Cet acide est incristallisable; par l'évaporation, on obtient une masse gommeuse qu'on ne peut dessécher complétement.

L'acide cholestérique est jaunâtre, analogue à la gomme de cerisier; il attire l'humidité de l'air; sa saveur est acide, amère, astringente; il est facilement soluble dans l'eau, l'alcool et les acides liquides. Par la distillation sèche, il se décompose.

Les réactions de l'acide cholestérique sont à peu près les mêmes que celles de l'acide choloïdanique.

Les cholestérates alcalins et terreux sont solubles dans l'eau et incristallisables. Les sels métalliques sont insolubles, et généralement d'un blanc jaunâtre lorsque le métal n'est point colorant. Le précipité avec les sels ferriques est jaune brun; celui des sels de cuivre est vert jaunâtre.

Le cholestérate argentique possède la formule suivante :

$$C^{8}H^{4}O^{4}, AgO.$$

La composition de l'acide cholestérique est donc la même que

celle de l'acide pyrogallique, mais ses propriétés sont tout à fait différentes.

L'acide cholestérique est le produit principal de l'action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique, puis vient l'acide acétique, puis l'acide choloïdanique et les acides gras; enfin, en dernière ligne, l'acide nitrocholique et le cholacrol.

Action de l'acide nitrique sur la cholestérine. — L'acide nitrique affaibli ou modérément concentré n'opère à la température ordinaire aucune réaction; mais, à chaud, il change la cholestérine en un corps résineux, jaune brun, qui peu à peu se dissout. Que l'essai soit interrompu ou modifié, on n'obtient jamais de cristaux et la décomposition reste la même. Au total, en agissant ici comme pour l'acide choloïdique, M. Redtenbacher a trouvé de même de l'acide acétique et des traces d'acide gras volatils.

Le résidu non volatil de la cornue fut délayé dans l'eau, et offrit également un peu d'un corps non résineux qui ne fut pas analysé, mais qui s'accompagnait d'une masse gommeuse et qui consistait en acide cholestérique, ainsi que le prouve l'analyse du sel d'argent.

Ainsi la cholestérine et l'acide choloïdique traités de même par l'acide nitrique donnent en dernier lieu les mêmes produits.

470. — Action de l'acide nitrique sur l'acide cholique; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 375).

L'acide nitrique attaque vivement l'acide cholique, mais insensiblement l'action se calme et il faut plusieurs jours avant qu'elle soit épuisée. Le produit ultime de la réaction consiste en acide cholestérique identique avec celui que M. Redtenbacher a extrait de l'acide choloïdique. Mais l'acide cholique n'a point fourni à M. Schlieper les acides gras volatils obtenus dans le traitement correspondant de la cholestérine et de l'acide choloïdique.

471. — Note sur la cholestérine; par MM. Schwendler et Meissner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 107).

On obtient une combinaison de cholestérine et d'eau en fort beaux cristaux quand on mélange une solution éthérée de ce corps avec un demi-volume d'alcool et qu'on laisse évaporer spontanément. L'hydrate de cholestérine cristallise en tablettes parfaites, mais très-minces.

Ces cristaux sont transparents et conservent leur transparence à

l'air, mais la perdent par la chaleur. Ils deviennent alors blancs de lait, prennent l'éclat de la nacre et abandonnent en moyenne 2,83 pour 100 d'eau, ou 2 équivalents. Laissée plusieurs semaines sur le chlorure de calcium, la cholestérine perd toute son eau d'hydratation.

L'analyse de la cholestérine anhydre conduit à la représenter par $C^{28}H^{24}O$. Mais pour mettre cette composition en rapport avec l'hydrate reconnu par les auteurs, il faut tripler cette formule et exprimer la cholestérine hydratée par

$$3(C^{28}H^{24}O) + 2HO.$$

Le chlore réagit sur la cholestérine en dégageant beaucoup d'acide hydrochlorique. Pour suivre cette action, on prend de la cholestérine fondue et pulvérisée, qu'on dispose en couche très-mince au fond d'un grand ballon; puis on introduit un peu de chlore desséché en ayant soin de refroidir. Après avoir agité plusieurs fois, on laisse reposer jusqu'à ce que le gaz soit décoloré et on en introduit alors une nouvelle portion. Cette préparation dure plusieurs jours.

Avant d'analyser le produit, on le laisse exposé quelque temps sur l'hydrate de potasse. Ce produit est une poudre blanche sans odeur ni saveur; quand on le presse entre les doigts chauds il se colle comme de la résine; à 60 degrés, il se fond en un liquide jaune et se solidifie par le refroidissement. Légèrement chauffé il dégage une grande quantité de gaz hydrochlorique, et se transforme en une masse brune spongieuse et résinoïde. L'alcool employé à froid ne le dissout pas, à chaud, il produit un liquide de la teinte du jaune d'œuf; si l'on continue de chauffer, la teinte se fonce. Évaporée spontanément, la solution laisse déposer la chlorocholestérine en grains amorphes, blancs et transparents. L'éther chaud la dissout complétement. Traitée à froid par une solution d'hydrate de potasse ou de gaz ammoniac, elle ne s'altère point, si on chauffe, elle brunit.

L'analyse conduit à la formule :

$$C^{28}H^{20}Cl^{4}O.$$

On voit que 4 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 4 équivalents de chlore.

Les auteurs admettent aussi l'existence de combinaisons inter-

médiaires, avec 1, 2 et 3 équivalents de chlore remplaçant 1, 2 et 3 équivalents d'hydrogène.

L'action du brome sur la cholestérine est entièrement analogue à celle du chlore. Dans la distillation sèche de la cholestérine, on obtient un résidu noir charbonneux et un produit volatil huileux et épais. Ce produit n'est pas acide, et n'est pas dissous par la potasse caustique. Avec l'eau distillée, il donne une huile essentielle ayant une odeur de géranium.

472.—Composition de la taurine; par M. Redtenbacher (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 170).

Nous avons déjà signalé la présence du soufre dans la taurine (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 724); aujourd'hui M. Redtenbacher, à qui l'on doit la découverte de ce fait, revient sur la composition de la taurine et fournit des détails intéressants.

Le soufre combiné est si intimement uni aux autres éléments de la taurine, que des oxydants très-énergiques ne rendent point le soufre précipitable par le nitrate de baryte. L'acide nitrique, l'eau régale et le mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique n'oxydent point le soufre. On ne réussit bien qu'en agissant par la voie sèche, à l'aide d'un mélange de nitrate et de carbonate de soude, ou de nitrate de soude et de carbonate de baryte. Le premier de ces mélanges, employé dans un vase de verre et chauffé comme s'il s'agissait d'une analyse organique, a fourni les résultats les plus satisfaisants.

La taurine, fondue avec de l'hydrate de potasse et traitée ensuite par l'acide sulfurique, laisse dégager de l'acide sulfureux.

Quant à la composition, elle offre une concordance parfaite avec la formule :

$$C^4H^7AzO^6S^2.$$

473.—Notice sur la bile d'un boa annaconda; par M. Schlieper (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LX, p. 109).

La bile fut évaporée à siccité, puis traitée par l'alcool, qui laissa le mucus et la plus grande partie de la matière colorante indissous. Il fut facile de débarrasser, par le charbon animal, la liqueur alcoolique du peu de matière colorante qu'elle contenait. On l'évapora ensuite, à une douce chaleur, jusqu'en consistance de sirop épais, puis on le traita à plusieurs reprises par l'éther, jusqu'à ce que

celui-ci, soumis à l'évaporation, ne laissât plus de résidu gras. La bile se trouva ainsi dépouillée de toute sa cholestérine. Pour débarrasser le résidu du chlorure sodique et des sulfates, on le fit sécher, on le réduisit en poudre fine, et on le traita par l'alcool absolu, récemment rectifié, qui laissa ces sels indissous. La liqueur fut filtrée et évaporée au bain-marie : on eut pour résidu une masse jaune et visqueuse, d'apparence gommeuse, qui, après le refroidissement, se laissait aisément réduire en poudre fine.

La plus grande difficulté, dans l'analyse de cette dernière substance, provenant de son hygroscopicité extrême, et une dessiccation prolongée à 100 degrés ne suffisant pas pour la dépouiller de toute l'eau hygrométrique, on la dessécha à une température de 130 à 132 degrés. Pendant cette opération, il lui arriva souvent, surtout dans les commencements, de s'agglutiner et de se boursoufler, ce qui obligea de la pulvériser de nouveau. La dessiccation fut continuée jusqu'à ce qu'au bout de quatre ou cinq heures une quantité donnée ne diminuât plus de poids. Alors on pesa sur-le-champ les quantités destinées à l'analyse.

La détermination du carbone et de l'hydrogène fut faite par la combustion avec le chromate de plomb : pour celle de l'azote, M. Schlieper employa la méthode de M. Dumas, en brûlant la masse dans une atmosphère de gaz acide carbonique. Pour déterminer les cendres, on brûla la bile sèche dans une capsule de platine, qui fut tenue rouge pendant une heure, afin de détruire jusqu'aux dernières traces de carbone.

La cendre avait des réactions alcalines. L'analyse démontra qu'elle ne contenait ni carbonate de soude, ni carbonate de potasse, et qu'elle était presque entièrement formée de sulfate de soude, mêlé avec de très-petites quantités de chlorure de sodium et de phosphate de soude. Pour déterminer le soufre, on calcina la matière avec un mélange de nitre et de carbonate de soude, tous deux parfaitement purs d'acide sulfurique, dans une capsule d'argent, on fit dissoudre le résidu dans l'eau, on sursatura la liqueur d'acide chlorhydrique, et on précipita l'acide sulfurique par le chlorure de barium. Dans une autre expérience, au lieu de carbonate de soude, on employa de la potasse caustique parfaitement exempte d'acide sulfurique : lorsqu'elle est en assez grand excès, la fusion a lieu avec facilité et sans la moindre perte.

Voici les résultats de ces diverses expériences :

	I	II	III
Carbone	58,17	58,09	»
Hydrogène	8,46	8,57	»
Azote	3,41	»	»
Soufre	6,31	6,00	6,38
Cendres	11,52		

474. — Note sur l'acide nitrique comme réactif de la bile; par M. Heintz (*Archiv für Physiologie*, 1846, cah. 4 et 5).

L'auteur pense que lorsqu'on recherche les matériaux de la bile dans les urines d'ictérique, il faut s'adresser de préférence à la réaction de l'acide nitrique sur la matière colorante. Le réactif de M. Pettenkofer ne lui aurait pas réussi en pareil cas, tandis que l'acide nitrique développe toujours la teinte que l'on sait, d'abord violette, puis rouge et jaune. M. Heintz découvre ensuite que cette coloration n'est pas produite par l'acide nitrique, et doit être attribuée à l'acide nitreux : de là une très-longue exposition des difficultés qu'il a rencontrées pour trouver la vraie cause du phénomène. M. Heintz ignorait que, depuis bien des années, ces relations de la matière colorante de la bile avec les acides nitrique et nitreux ont été constatées et signalées en compagnie d'un grand nombre de réactions très-sensibles et propres à faire reconnaître la présence de l'acide nitreux dans l'acide nitrique. (Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. VI, p. 73.)

475. — De la nutrition dans l'œuf; par MM. Prévost et A. Morin (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 249 et 321).

Les auteurs ont eu pour objet de suivre les modifications qu'apporte l'incubation dans les principes élémentaires qui composent l'œuf. Une première série d'expériences leur a démontré que la coquille et sa membrane devaient être à peu près mises hors de cause. Leur rôle se borne sans doute à celui d'enveloppe, car leur poids reste constant tandis que l'on remarque des variations notables dans le poids total de l'œuf avant et après l'incubation. Ces différences se résument dans le tableau suivant :

Œufs.	Enveloppes. Coquille.	Enveloppes. Membranes. Fraîche.	Enveloppes. Membranes. Sèche.	Poids de l'œuf. Avant l'incubation.	Poids de l'œuf. Après l'incubation.	Poids de l'œuf. Différence.
Non couvés	4,2		0,15	46,37		
	5,06	0,45		49,55		
Au septième jour d'incubation	4,80		0,15	58,40	55,5	2,9
	4,65		0,25	52,7	51,0	1,7
	4,00		0,20	47,7	44,9	2,8
	5,10		0,20	48,5	46,0	2,5
Au neuvième jour	5,00	0,4			48,9	
	4,37	0,32			53,8	
	4,92		0,22	60,0	55,6	4,4
	4,61		0,16	55,0	51,1	3,9
Au douzième jour	4,31		0,21	56,1	49,7	6,4
	5,86		0,23	61,5	56,2	5,3
Au quatorzième jour	4,30	0,46	0,19	63,8	59,0	4,8
	5,23	0,2	0,17	60,8	56,5	4,3
	5,9	0,3		70,5	64,3	6,2
	5,0		0,23	58,2	52,5	5,7
	4,53		0,15	56,0	49,5	6,5
	5,17		0,17	61,8	57,8	4,0
Au vingt-unième jour	5,07	0,25		57,3	49,1	8,2
	3,95	0,23		59,5	50,3	9,2
	5,5	0,26		63,5	52,5	11,0
	5,07	0,35		53,8	45,6	8,2

Quant aux autres principes, on remarqne d'une manière générale que l'huile du jaune se décolore dans les membranes et fournit par l'incubation une graisse de plus en plus solide. Le blanc de l'œuf subit aussi un épaississement graduel. MM. Prévost et Morin signalent encore dans l'œuf, indépendamment des substances albuminoïdes, de la gélatine soluble dans l'eau bouillante ainsi qu'une substance gélatiniforme qui existe également dans le blanc et dans le jaune de l'œuf. Ces derniers principes préexistent dans l'œuf et s'accroissent avec les progrès de l'incubation.

L'examen des cendres de l'œuf a été fait, tantôt en éliminant les corps gras, tantôt en laissant intactes les parties primitives de l'œuf. Cette comparaison intéressante a montré que la partie soluble des cendres ne renferme point de matières calcaires, lorsque les portions intérieures de l'œuf ont été privées de corps gras, tandis que la chaux se trouve en quantité notable dans les sels solubles retirés des cendres sans élimination préalable des corps gras. Il est évident que la matière grasse est accompagnée d'acides mi-

néraux qui modifient dans les cendres la répartition des bases entre les acides. Quant à la proportion des phosphates insolubles, elle est très-variable; elle est relativement plus forte dans les œufs de grande taille que dans les petits. Le jaune de l'œuf semble destiné à fournir au fœtus les phosphates calcaires nécessaires à l'ossification, et les auteurs pensent que la matière gélatiniforme qu'ils ont signalée n'est pas indifférente à ce transport.

Les auteurs terminent en bornant leurs considérations aux différences relatives qui s'observent dans l'eau, dans le corps gras, et dans les substances sèches privées de graisse. Ils se résument ainsi :

« En ne prenant que les poids absolus et faisant abstraction des enveloppes, nous avons trouvé que 100 parties représentent :

	Avant l'incubation.	Au 7e jour.	Au 14e jour.	Au 21e jour.
Eau	72,75	76,74	74,43	78,88
Corps gras	10,72	9,32	9,48	5,68
Substances sèches sans graisse	16,53	13,94	16,09	15,44

« Tout ce qu'on pourrait déduire de l'inspection de ces nombres serait une diminution du corps gras et une augmentation d'eau pendant la dernière semaine, l'assimilation ou la destruction de l'un correspondant presque exactement à la formation de l'autre.

« Mais nous avons reconnu que l'intérieur de l'œuf diminuait graduellement de poids pendant le développement, de manière à être réduit approximativement ;

A la fin de la première semaine, de $\frac{1}{18}$
A la fin de la seconde semaine, de $\frac{1}{12}$
A la fin de la troisième semaine, de $\frac{1}{6}$

Ce qui fait une diminution totale de 16 pour 100.

« Les poids absolus, auxquels nous avons rapporté les proportions d'eau, de corps gras et de matières sèches, représentent donc des poids primitifs plus forts qu'il faut prendre comme termes de comparaison pour apprécier, d'une manière juste, les changements qui s'opèrent dans l'œuf. On trouve alors, en réunissant le corps gras avec les autres substances, l'eau non comprise :

Dans l'œuf non couvé.

10,72 de corps gras.....	= 27,25	pour 100 des parties
16,53 de substances sèches..		intérieures de l'œuf.

Dans l'œuf au septième jour.

8,83 de corps gras.....	= 24,04	pour 100 des parties
13,21 de substances sèches..		intérieures de l'œuf.

Dans l'œuf au quatorzième jour.

8,7 de corps gras.....	= 23,4	pour 100 des parties
14,7 de substances sèches..		intérieures de l'œuf.

Dans l'œuf au vingt-unième jour.

4,71 de corps gras.....	= 17,49	pour 100 des parties
12,78 de substances sèches.		intérieures de l'œuf.

« D'autre part, les proportions d'eau qui paraissaient croître, lorsqu'on les rapportait au poids absolu, accusent une évaporation lorsqu'on les ramène au poids primitif. En effet, il y en a :

72,75	pour 100	dans l'œuf non couvé.
72,66	id.	au 7e jour.
62,66	id.	au 14e jour.
65,34	id.	à la fin de l'incubation.

« Pendant le développement de l'œuf, le corps gras n'est pas le seul qui disparaisse en partie, les autres substances éprouvent aussi une diminution notable. Cette destruction s'élève à plus du tiers de ces substances réunies, et à 10 pour 100 du poids primitif de l'œuf débarrassé de ses enveloppes. Enfin l'augmentation d'eau n'est qu'apparente. Il s'en évapore une quantité égale à 6 pour 100 du poids primitif de l'intérieur de l'œuf.

« Cette source de perte et la précédente réunies forment la perte totale de 16 pour 100, que l'œuf éprouve pour arriver au terme de son développement.

« La diminution du poids de l'œuf pendant l'incubation ne peut donc pas s'expliquer par une simple évaporation. Il faut admettre qu'en même temps que le corps gras est assimilé ou détruit, une

partie des substances azotées l'est aussi, et qu'il se passe dans l'œuf un acte peut-être analogue à la respiration, dont le résultat est l'exhalation de celles de ces substances susceptibles de revêtir la forme gazeuse. L'apparence de la membrane qui tapisse la coquille semble confirmer cette opinion. »

476. — Nouvelles expériences pour servir à l'histoire du jaune d'œuf et de la matière cérébrale; par M. Gobley (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 923). — **Sur la composition du jaune d'œuf;** par M. Sacc (*ibid.*, t. XXII, p. 674). — **Même sujet;** par M. Kodweiss (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LIX, p. 261).

M. Sacc présente quelques objections au sujet du travail de M. Gobley, sur la composition du jaune d'œuf. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 731.) L'acide phosphoglycérique, l'osmazôme, l'acide lactique, l'acide oléique et l'acide margarique n'existent pas dans l'œuf frais, mais se forment pendant la dessiccation.

Cependant M. Gobley établit par de nouvelles expériences que ces corps s'obtiennent également quand on opère dans une atmosphère d'acide carbonique, et il conclut qu'ils ne sont pas des produits d'oxydation.

Il résulte enfin de ces expériences que la cervelle de poulet, celle du mouton et celle de l'homme contiennent une matière visqueuse phosphorée, qui présente beaucoup d'analogie avec celle du jaune d'œuf, et qui, placée dans les mêmes circonstances que cette dernière, donne de l'acide oléique, de l'acide margarique et de l'acide phosphoglycérique.

M. Kodweiss, en examinant de son côté les corps gras du jaune d'œuf, en a retiré de l'acide margarique et une petite quantité d'un acide gras plus riche en oxygène, de l'acide oléique, et enfin de l'acide stéarique, que M. Gobley n'a pas signalé parmi les corps qui constituent le jaune d'œuf.

477. — Recherches sur l'action de la présure dans la coagulation du lait; par M. Selmi (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. IX, p. 265).

L'action de la présure sur le lait ne résulte nullement d'une formation d'acide lactique. M. Selmi est parvenu à cailler le lait en présence d'un alcali libre, sans que celui-ci fût neutralisé.

L'expérience de M. Selmi est aussi simple que concluante. Il prit du lait récent de réaction franchement alcaline sur le papier de

tournesol, et le chauffa au bain-marie à une température de 50 à 55 degrés; il y ajouta un peu d'infusion de la muqueuse stomacale d'un veau, en agitant le tout. Au bout de cinq ou dix minutes, le lait se coagula et le sérum jaunâtre, à peine opalin, conserva une réaction alcaline très-sensible. La coagulation s'obtient, même après une addition de soude caustique ou carbonatée, en ayant soin d'employer pour 2 parties de lait 1 partie d'infusion, et en portant les deux liquides à la température de 55 à 60 degrés pendant quelques minutes ou une demi-heure au plus. La température indiquée est une condition indispensable.

Par un contraste bien curieux, M. Selmi a encore observé que l'infusion de présure agissait très-bien sur du caséum redissous dans les acides; ainsi en coagulant du lait par les acides acétique ou oxalique, et en redissolvant le caséum formé dans un excès de ces mêmes acides, il peut y déterminer un nouveau coagulum par l'addition d'une infusion de présure.

Les acides lactique et hydrochlorique restent sans action sur ces mêmes solutions acides.

Dans ces expériences, M. Selmi a fait usage d'une membrane stomacale de veau desséchée, taillée en petits morceaux, lavée soigneusement à l'eau tiède et digérée dans de l'eau à une légère température pendant plusieurs heures. Son action ne devient énergique qu'après plusieurs jours de macération. Essayée au papier bleu, elle ne donnait aucun indice d'acidité.

478. — Recherches sur la vésiculation du lait; par M. Gros (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 40 et 131).

L'auteur résume ainsi les résultats de ses recherches :

1° Les globules du lait sont formés de la matière butyreuse renfermée dans des vésicules analogues à celles du vitellus.

2° La tunique vésiculaire, tant controversée, difficile à démontrer par les acides et les alcalis, se laisse teindre par l'iode après la réaction du chlore.

3° La plupart des vésicules du lait chaud renferment une petite quantité d'acide carbonique.

4° Les vésicules butyreuses se forment sur la paroi interne des utricules mammaires qui, dans la période de lactation, se vésiculisent

à la manière des ovaires, crèvent et versent leur contenu avec la granulation et les vésicules butyreuses dans les méats lactifères.

5° Les corps granuleux du colostrum ne sont autre chose que de petits utricules avec leurs vésicules internes.

6° A la fin de la lactation, la matière butyreuse est résorbée comme le vitellus dans l'ovaire, il ne reste que les tuniques utriculaires et vésiculaires qui offrent divers phénomènes de résorption dans l'arrière-lait.

7° Les vésicules du lait ne sont pas aptes à se convertir en vésicules du sang, qui ont aussi d'ailleurs leur reproduction vésiculaire.

Plusieurs de ces observations avaient été déjà faites par M. Mandl, ainsi que le reconnaît M. Gros lui-même.

479. — Recherches sur le sang; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 900). — **Note sur la vitalité des globules du sang**; par MM. Al. Dujardin et Didiot (*ibid.*, t. XXIII, p. 227). — **Sur les globules du sang**; par M. Bonnet (*ibid.*, t. XXIII, p. 862). — **Recherches sur le sang**; par MM. Roucher et Coulier (*Communication des auteurs*).

Lorsqu'on a défibriné le sang et qu'on le jette sur un filtre, le sérum passe toujours plus ou moins coloré par les globules sanguins. La filtration est en outre lente et pénible; mais si l'on a préalablement délayé le sang dans une solution saturée de sulfate de soude, le liquide passe incolore, sa filtration est assez rapide, et les globules restent intacts sur le filtre. Cette action du sulfate de soude, qui avait appelé l'attention de M. Berzelius et dont MM. Muller, Lecanu et Figuier s'étaient particulièrement occupés, vient d'être examinée de nouveau par M. Dumas, qui a saisi dans le phénomène des circonstances fort délicates, et a mis en outre cette action du sulfate de soude à profit pour analyser les globules du sang de la femme, du chien et du lapin.

M. Dumas a remarqué d'abord que si l'on prend du sang dépouillé de fibrine, mais conservé pendant quelque temps, et qu'on essaye de le filtrer après une addition même exagérée de sulfate de soude, la liqueur passe difficilement, et toujours colorée à travers le filtre; il faut donc avant tout opérer sur du sang extrait fraîchement de l'animal; dès que la fibrine est coagulée par le battage, on passe le sang sur une toile fine, et on le reçoit dans une dissolution de sulfate de soude. Le mélange est jeté sur le filtre, la liqueur passe limpide, légèrement jaunâtre, et les globules sont arrêtés; bientôt cependant, si l'on remplace la liqueur qui coule par une nouvelle

dissolution de sulfate de soude destinée à laver les globules, la liqueur filtrée se colore de plus en plus, et devient d'un rouge intense ; il en résulte qu'il serait ainsi impossible d'user du sulfate de soude pour obtenir les globules purs, car la coloration du liquide est un indice certain de leur altération.

Après plusieurs essais inutiles, M. Dumas a reconnu que le sulfate de soude que l'on ajoute sur les globules passait incolore si l'on agitait ceux-ci par un courant d'air : « Les globules, ajoute M. Dumas, se comportent dans ces diverses circonstances comme s'ils constituaient des êtres véritablement vivants, capables de résister à l'action dissolvante du sulfate de soude tant que leur vie persiste ; mais, cédant à cette action dès qu'ils ont succombé à l'asphyxie, qui résulte pour eux de la privation de l'air, et qui se manifeste avec une singulière rapidité, soit par leur changement de couleur, soit par leur prompte dissolution. » MM. Roucher et Coulier, par une analyse très-délicate du même phénomène, sont arrivés comme on le verra plus loin à une explication un peu différente.

M. Dumas avait appelé fortement l'attention des médecins sur cet état des globules en présence du sulfate de soude. MM. Dujardin et Didiot ont mis cette vue à profit en étudiant les effets du sulfate de soude en solution sur le sang de différents malades. Ils ont assuré d'une manière générale que les phénomènes de diffluence et de résistance imparfaite des globules étaient en rapport avec la gravité des affections.

Voici les nombres fournis par M. Dumas sur la composition des globules du sang. Ceux-ci, bien purgés de sérum, furent exposés en couches minces dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le résidu bien sec fut traité par l'éther et par l'alcool bouillants. Après ce double traitement, ils étaient devenus insolubles dans l'eau, qui peut alors en extraire le sulfate de soude adhérent. Les résultats sont les suivants, abstraction faite des cendres :

	Globules du sang de femme.	de chien.		de lapin.
Carbone.....	55,1 ...	55,1	55,4 ...	54,1
Hydrogène.....	7,1 ...	7,2	7,1 ...	7,1
Azote.....	17,2 ...	17,3	17,3 ...	17,5
Oxygène.....	20,6 ...	20,4	20,2 ...	21,3
	100,0	100,0	100,0	100,0

Nous transcrivons maintenant la communication de MM. Roucher et Coulier.

« Lorsqu'on expose des globules sanguins, veineux et récemment tirés de la veine, au contact de l'air ou de l'oxygène, ces globules prennent aussitôt la teinte rouge du sang artériel.

« Lorsque, d'autre part, on mélange le même sang veineux à certaines solutions et notamment aux solutions salines, on reproduit une teinte qui, dans quelques cas, se rapproche assez de la teinte artérielle.

« L'importance de cette rubéfaction des globules veineux soustraits à l'action de la vie, nous engagea à rechercher s'il y avait quelque analogie entre l'action de l'oxygène et celle de ces solutions salines ou autres.

« Voici le fait qui nous a servi de point de départ :

« Lorsqu'on mélange du sang veineux défibriné à du sulfate de soude en dissolution, à l'instant même les globules prennent une teinte rouge manifeste. Cette coloration se produit d'ailleurs aussi facilement en opérant sur du sang, défibriné et mélangé avec le sel sous une couche épaisse d'huile, par conséquent complétement soustrait au contact de l'air.

« Il résulte de cette expérience que, comme l'oxygène, le sulfate de soude jouit de la propriété de communiquer au sang veineux une teinte rouge. Cette propriété est d'ailleurs partagée par l'arséniate de soude, le sucre, le chlorure, l'iodure de potassium, et plusieurs autres sels.

« Ici, un premier fait est à remarquer, c'est la variété des corps susceptibles, au moins pour les premiers instants, de produire ce résultat, et pour nous assurer que cette coloration était bien due aux sels mélangés, nous fîmes l'expérience suivante. Ayant reçu et défibriné du sang veineux sous l'huile, nous l'introduisîmes dans un appareil rempli d'acide carbonique, sans lui laisser le contact de l'air. Un courant assez vif, du même gaz, fut dirigé dans sa masse. Vingt-quatre heures après, le liquide était brun noir ; une solution bouillie de sulfate de soude ne lui communiquait qu'une teinte blanchâtre et peu intense, mais les globules, il est vrai, étaient en grande partie détruits.

« La même expérience fut reprise, mais cette fois avec de l'hydrogène ; le sang recueilli avec les mêmes précautions se trouva, après vingt-quatre heures, rouge veineux très-sombre, mais moins noir

que dans l'expérience précédente. Une solution de sulfate de soude éclaircit la liqueur sans lui rendre rien qui approche de la teinte artérielle. Cette expérience a fourni trois fois le même résultat; les globules d'ailleurs sont bien conservés, et reprennent une coloration rouge manifeste à l'air.

« Ces faits, qu'on ne peut concilier avec l'hypothèse d'une action propre sur le sang, s'expliquent au contraire naturellement en admettant que la lymphe veineuse contient de l'oxygène dissous. Les globules ne peuvent s'emparer de ce gaz parce qu'il leur faudrait vaincre la force de dissolution qui retient l'oxygène dans la lymphe; un corps nouveau vient-il pour ainsi dire à satisfaire cette force, l'équilibre est rompu, et l'oxygène de la lymphe, chassé par le sulfate de soude comme il l'est dans la respiration par l'oxygène atmosphérique, peut alors se porter sur les globules. Mais si le sang, avant le mélange, est lavé avec de l'hydrogène, il est clair que l'on aura seulement la coloration des globules par le sulfate de soude, et non, comme dans le premier cas, une coloration complexe.

« On voit en admettant ces faits quelle part la lymphe prend dans l'hématose, et il resterait à chercher si cette phase bien tranchée de la fonction est spécialement dévolue à l'un des principes qui la composent.

« Ce fait établi, doit-on attribuer la propriété conservatrice du sulfate de soude à son action sur la lymphe ? cela nous conduit à rechercher si la conservation des globules exige impérieusement leur oxygénation.

« Pendant la vie, il est clair que les globules veineux sont aussi sains que les globules artériels, d'où il suit que déjà l'état artériel n'est pas une condition indispensable à la conservation des globules, et l'influence de la vie n'est pour rien ici, car des globules agités pendant vingt-quatre heures par de l'hydrogène, et par conséquent aussi veineux que possible, puisque la lymphe même ne contient plus d'oxygène, rougissent à l'air, surtout en présence du sulfate de soude, et jetés sur un filtre, laissent écouler d'abord un liquide incolore.

« Du sang veineux défibriné à l'air, mais maintenu avec sa teinte noire sous l'huile se conserve aussi bien que du sang rougi par du sulfate de soude.

« Cependant, du sang mélangé à du sulfate de soude s'altère après un certain temps, mais cette altération ne paraît pas due au dé-

faut d'oxygène. En effet, les globules plus lourds que la lymphe ne tardent pas à se précipiter au fond du verre, et, arrivés à un certain rapprochement s'agglomèrent. Aussitôt ils prennent une teinte noir foncé bien différente de la teinte veineuse, et se dissolvent.

« Que conclure de ce fait? dira-t-on, que les globules les plus inférieurs sont attaqués les premiers parce qu'ils sont plus éloignés de la couche en contact avec l'air ; mais nous avons vu que le défaut d'air rend les globules veineux sans les détruire; et d'ailleurs, le résultat est le même quand on opère sous une couche épaisse d'huile; il est évident qu'ici la cause qui détruit les globules est leur agglomération.

« Si actuellement on jette sur un filtre un mélange de sang et de sulfate de soude, qu'arrivera-t-il? Ses globules vont tendre à se rapprocher au fond du filtre comme au fond d'un vase quelconque; mais en outre, cette tendance sera considérablement aidée par l'absorption de la lymphe par les parois du filtre, aussi le contact a-t-il lieu immédiatement, et la désorganisation qui s'ensuit empêche la séparation des globules par ce procédé.

« Mais si l'on vient à agiter vivement le liquide ainsi jeté sur le filtre, le contact n'aura pas lieu, et dès lors la filtration est possible. Nous avons en effet défibriné du sang à l'air. Ce sang mélangé de sulfate de soude a été jeté sur deux filtres. L'un deux a été abandonné à lui-même, et la filtration très-lente donne un liquide clair d'abord, puis bientôt rouge. On agite au contraire vivement avec une pipette à large ouverture et une bouteille de caoutchouc le liquide contenu dans le second filtre, et la filtration, beaucoup plus rapide, donne un liquide presque incolore.

« Cette opération faite sur un sang désoxygéné par l'hydrogène et dans un appareil rempli de ce gaz, a donné le même résultat, mais il faut une agitation soutenue.

« Il est un autre moyen de s'opposer à l'agglomération des globules, c'est de les mélanger avec un liquide inerte et visqueux tel que le sucre. Nous avons défibriné du sang à l'air. Ce sang a été divisé en cinq portions. La première a été abandonnée à elle-même, la seconde mélangée de son poids d'eau, la troisième de son poids de sirop très-étendu, la quatrième de son poids de sirop plus concentré et enfin la cinquième de son poids de sirop marquant 18 degrés.

« Voici l'état de ce sang après vingt-quatre heures.

« 1° Sang pur, rouge violacé formant deux couches, la supérieure est assez limpide, on y voit quelques globules de grosseur inégale, la plupart déformés et frangés, quelques-uns normaux. La couche inférieure présente déjà des points noirs, les globules sont assez bien conservés.

« 2° L'eau, indépendamment de son effet physique qui est de hâter la chute des globules, agit en les distendant et les détruit.

« 3° Le sang auquel a été mélangé le sirop très-étendu, a un aspect veineux très-foncé. Sa couche supérieure est considérable, noirâtre, un peu transparente. La couche des globules est petite, presque noire, et composée de globules profondément altérés.

« 4° Sirop plus concentré. Le liquide forme deux couches égales, la teinte rouge est plus vive, mais la partie inférieure de la couche des globules est noire.

« 5° Le sang mélangé avec le sirop concentré présente une teinte rouge artérielle. La couche supérieure est presque nulle; la couche des globules est rouge dans tous les points; ces derniers sont aplatis et un peu augmentés en diamètre. L'effet de l'endosmose est ici contraire à celui produit par l'eau.

« Ces expériences comparatives, bien simples et faciles à répéter, s'expliquent facilement; en effet, la dissolution sucrée agit ici de trois manières :

« 1° Par sa solubilité dans la lymphe, elle permet aux globules de s'artérialiser aux dépens de l'oxygène de cette lymphe.

« 2° Par sa densité, elle aplatit ou gonfle les globules suivant qu'il y a endosmose ou exosmose.

« 3° Par sa viscosité, elle conserve les globules en les tenant en suspension dans le liquide, et ici le contact des globules est empêché, comme il l'est mécaniquement dans notre filtre.

« Nous croyons pouvoir conclure de ces faits :

« I. Que l'action d'un corps soluble quelconque, et plus particulièrement d'un sel sur les globules, est une action complexe qui se compose :

« 1° D'effets physiques qui sont :

« A. Oxygénation aux dépens de l'oxygène de la lymphe. B. Gonflement ou aplatissement des globules suivant qu'il y a endosmose ou exosmose. C. Accélération ou ralentissement dans la chute des globules suivant que la dissolution ajoutée est plus ou moins visqueuse.

« 2° D'un effet chimique qui peut être nul, comme pour le sucre; seulement et alors on observe les effets physiques pendant un temps plus ou moins long, ou tellement rapide qu'il apparaît seul.

« II. Que les globules sont détruits par leur agglomération, et non par le défaut d'oxygène. Il est clair que les globules finissent aussi par être détruits par la décomposition putride; mais cette cause de destruction est bien différente de la première, et exige pour agir un temps bien plus long. »

En discutant la vitalité des globules, M. Dumas avait fait remarquer que plusieurs sels, le phosphate de soude et le sel de Seignette, par exemple, agissaient dans le même sens que le sulfate de soude, tandis que les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium ajoutés au sang bien frais, et battu même avec de l'oxygène, lui donnaient une teinte violette et sombre.

M. Bonnet a étudié aussi l'influence de différentes matières dissoutes sur le sang. Un grand nombre de substances végétales et animales lui ont semblé sans action sur les globules, bien qu'elles modifient puissamment l'économie; ainsi la ciguë, la noix vomique, la belladone, l'acétate de morphine, la rue, le seigle ergoté, le quinquina, la noix de galle, etc. Parmi les substances minérales indifférentes à l'égard des globules, il compte le lait, l'urine, le pus frais inodore, les décoctions concentrées de corne de cheval et de laine de mouton. M. Bonnet n'a pas trouvé comme M. Dumas que le chlorure de sodium s'opposât à la rubéfaction du sang veineux : il est disposé à lui attribuer un effet analogue à celui du sulfate de soude.

180. — Sur des taches de sang lavées; par M. H. Braconnot (*Journal de Chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 704).

M. Braconnot, ayant eu à reconnaître des taches de sang qui dataient de six mois environ et qui semblaient avoir été lavées avec soin, n'a pu en découvrir aucun indice par l'action de l'eau distillée. Mais en prenant de l'eau rendue alcaline par l'ammoniaque, et en y plongeant durant plusieurs heures un morceau de l'étoffe, il parvint à en retirer un liquide rouge jaunâtre qui contenait les principaux éléments du sang. L'acide acétique n'y produisit aucun changement apparent, mais l'acide nitrique y forma aussitôt un précipité fauve un peu rougeâtre, en flocons liés sous forme de réseau.

Une autre portion du liquide rouge ammoniacal, évaporé, a aban-

donné, sous la forme de grumeaux coagulés rougeâtres, la matière animale du sang.

Des taches de sang très-anciennes, faites depuis environ cinq ans, résistent également à l'eau distillée, et se comportent comme les précédentes sous l'influence de l'eau ammoniacale. M. Braconnot a constaté que la fibrine fraîche offrait des différences analogues, lorsqu'on la comparait à la fibrine ancienne.

481. — Sur la présence normale du sucre dans le sang, et sur la conversion de l'amidon en sucre par plusieurs fluides et solides de l'économie animale; par M. Magendie (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 189).

La faculté de transformer l'amidon en sucre n'appartient pas exclusivement à la diastase, ni à la matière azotée de la salive et des sucs gastrique et pancréatique. La même propriété réside, ainsi que l'a découvert M. Magendie, dans tous les liquides de l'économie, la bile, l'urine acide, le sperme, le sang. Elle réside encore dans toutes les infusions aqueuses, faites à 40 degrés avec les tissus animaux les plus divers, le cerveau, le cœur, le poumon, le foie, le rein, la rate, les muscles, toutes les membranes, etc. Ces transformations sont plus ou moins rapides; M. Magendie fournit des détails pour la transformation effectuée avec le sérum.

On mêle dans un vase de l'empois avec du sérum frais à la température de 40 degrés; après quelques instants, l'amidon n'est plus appréciable aux réactifs, et au bout d'un quart d'heure, on peut se convaincre que le mélange contient du sucre et une matière gommeuse insipide, qui se change en sucre par l'action des acides et par celle des alcalis, et qui n'est autre que de la dextrine.

Le sang lui-même, au moment où il sort de la veine, présente également la propriété transformatrice de l'amidon; si l'on ajoute à 200 grammes de sang 5 grammes d'amidon bouilli dans 100 grammes d'eau, après quatre heures, la transformation est complète; on ne trouve plus dans le liquide, dépouillé de sa fibrine, de ses globules et de son albumine, aucun indice d'amidon, tandis que la présence du glucose et de la dextrine y est évidente, et qu'on peut aisément les en isoler.

L'empois injecté par la veine jugulaire d'un lapin à jeun depuis trois jours disparaît immédiatement, on y reconnaît au bout de quelques minutes la présence de la dextrine, puis celle du sucre

dont la proportion va sans cesse en augmentant. La même expérience réussit avec les chiens.

Le lapin mis à jeun donne une urine acide et chargée d'urée; dès qu'on lui a injecté une solution amylacée, l'urine devient trouble, alcaline, et reprend les caractères ordinaires des urines d'herbivore.

Un chien nourri plusieurs jours de suite avec des pommes de terre cuites avait de la dextrine dans le sang et une quantité notable de sucre de raisin.

M. Magendie a encore reconnu qu'en injectant une certaine proportion de bouillon de viande récemment préparé dans les veines d'un animal herbivore, dont l'urine était trouble, alcaline et dépourvue d'urée, ce dernier liquide devint, peu d'instants après l'injection, limpide, acide, et contenait beaucoup d'urée, ainsi qu'on l'observe chez les carnivores.

Pour reconnaître la présence du sucre, M. Ferrand, préparateur de M. Magendie, recevait le sang de l'animal dans l'eau bouillante, qui coagule l'albumine et la fibrine; celles-ci, jetées sur un filtre, étaient séparées du liquide, que l'on évaporait lentement après l'avoir rendu neutre par un peu d'acide. L'extrait était repris par l'alcool, et la liqueur alcoolique livrait le sucre par l'évaporation.

182. — Nouvelles recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie; par MM. Becquerel et Rodier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 831).

Les auteurs poursuivent l'étude du sang, qui leur a déjà fourni matière à des travaux considérables. (Voir *Annuaire de Chimie*, 1846, p. 724.) Dans le nouveau résumé qu'ils ont adressé à l'Académie, ils se sont proposé surtout de faire entrer en ligne de compte la densité du sérum et les proportions relatives d'eau et de matériaux fixes qui s'y trouvent contenus.

Les principaux résultats de ces recherches se trouvent indiqués dans les paragraphes suivants :

1° On peut admettre que, comme expression de l'état physiologique, 1000 grammes de sérum contiennent en moyenne 90 parties solides. Sur ces 90, l'albumine est représentée par 80, les matières extractives et les sels libres par 8, les matières grasses par 2. Les limites de cet état physiologique sont 86 et 95, ou, beaucoup plus souvent, 88 et 92. La densité moyenne de ce liquide peut être représentée par 1027,5, et ses limites physiologiques par 1028,5 et

1026,5. Les chiffres les plus élevés de l'état physiologique se trouvent chez des individus forts, bien portants, bien constitués et se nourrissant bien. Les chiffres les plus faibles se trouvent dans les circonstances opposées. L'influence de l'âge, du sexe, du tempérament, ne saurait être déterminée dans l'état actuel de la science.

2° La densité du sérum, les proportions des parties solides qu'il renferme, restent dans les limites physiologiques dans les circonstances suivantes : la pléthore, les affections légères ou les maladies chroniques exerçant peu d'influence sur l'état général, et dans lesquelles on continue de prendre des aliments; la chlorose, le commencement de la grossesse, le début de quelques maladies aiguës, etc. Dans ces divers cas, les chiffres sont plutôt compris dans les limites inférieures de l'état physiologique.

3° Les parties solides du sérum, et surtout l'albumine soluble, subissent une diminution très-sensible sous l'influence de certains nombres de conditions, qui toutes n'agissent pas de la même manière, ni avec la même intensité. Ainsi, l'appauvrissement est peu considérable sous l'influence de la diète, des saignées antérieures, des phlegmasies légères. Elle est plus forte dans les maladies graves, surtout si elles se prolongent; dans les phlegmasies graves et les fièvres typhoïdes en particulier; les anémies symptomatiques, la fin des maladies chroniques, la fin de la grossesse, etc. Elle est très-forte enfin dans la maladie de Bright, l'éclampsie et la fièvre puerpérale, et certaines maladies du cœur avec hydropisie.

Il est presque inutile d'ajouter que la diminution de densité du sérum accompagne son appauvrissement.

4° L'augmentation des proportions des matières solides du sérum, et en particulier de l'albumine, est un fait rare. On le trouve dans quelques cas trop isolé et trop disséminé pour qu'on puisse rien établir de général à cet égard. On l'observe à peu près constamment, cependant, dans les maladies de la moelle.

L'analyse complète du sang dans un certain nombre de cas de maladies de la moelle, avec paraplégie, a conduit aux résultats suivants : diminution souvent très-considérable du nombre des globules, sans qu'il se produise les bruits artériels que l'on constate presque toujours en pareil cas; augmentation sensible des parties solides du sérum.

483. — Analyses du sang des scrofuleux; par M. Nicholson (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 119).

M. Nicholson a reconnu que le sang des scrofuleux était constamment altéré.

Le tableau suivant donne une idée de ces modifications :

Analyse du sang de douze scrofuleux.

SUR 1,000 PARTIES.				
NUMÉROS d'ordre.	GLOBULES.	FIBRINE.	SUBSTANCES DISSOUTES dans le sérum.	EAU.
1	101	3	79,5	816,5
2	98	2,8	79	820,2
3	98	2,4	79,1	820,5
4	97	3	79	821
5	96,5	2,5	78	823
6	80	2,3	78,7	839
7	79	2	79	840
8	79	2	80	839
9	63,5	1,2	80	855,3
10	64	1,8	79	855,2
11	65,5	1,7	78,5	854,3
12	64	2	79	855

Une proposition générale qui découle du tableau précédent, c'est que la diminution de fibrine et de globules, et l'augmentation d'eau marchent concurremment et proportionnellement.

Le microscope, suivant M. Nicholson, s'accorde avec l'analyse chimique pour accuser, dans les globules du sang scrofuleux, une altération profonde; ainsi ils sont rares, pâles, irréguliers.

484. — Des carbonates alcalins dans le sang; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 321). — **Même sujet;** par M. Liebig (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXIV, p. 85).

M. Marchand, qui avait précédemment avancé que le sang contient des carbonates alcalins, a fait de nouvelles expériences pour

appuyer cette première assertion. Il a agi sur 5 livres de sang de bœuf introduites dans un ballon qui était mis en communication avec un appareil de Woolf. Dans ce dernier était de l'eau de baryte. Tant que le sang fut chauffé sans addition d'acide sulfurique, l'eau de baryte ne se troubla pas ; mais dès que l'acide sulfurique eut été introduit, l'eau de baryte se troubla, et fournit un précipité (M. Marchand n'en indique pas la quantité) entièrement soluble dans les acides. M. Liebig a coagulé par l'ébullition du sang mélangé à son double volume d'eau ; la partie liquide a été exprimée, filtrée, et traitée par les acides sans fournir trace d'acide carbonique.

485. — Sur quelques productions artificielles de couenne; par M. Schultz (*Annalen der Physik und Chemie*, t. LXVI, p. 294).

L'auteur assure qu'on peut modifier considérablement la proportion de couenne que le sang peut fournir, par l'addition de différentes substances médicinales. Les expériences ont été faites sur du sang de cheval, et les variations sont énormes, ainsi qu'on jugera par quelques exemples. Le sang, qui a fourni normalement 1,44 pour 100 de couenne fraîche, et 0,36 de couenne desséchée, a donné :

	Couennes fraîches.	Sèches.
Avec addition d'essence de térébenthine..	1,66 ...	0,41
Id. d'essence de térébenthine et d'alcool.....	2,54 ...	0,69
Id. de teinture de cantharides..	1,66 ...	0,41
Id. d'essence de romarin.....	2,74 ...	0,72
Id. de sulfate de quinine.....	2,06 ...	0,50

L'aspect de la couenne est aussi très-variable ; elle est plus ou moins colorée, plus ou moins friable.

486. — Matières extractives du sang ; par M. Ludwig (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 95).

Le sang de bœuf et celui de l'homme contiennent une matière protéique qui se rapproche beaucoup du bioxyde de protéine, que M. Mulder a découvert dans la couenne inflammatoire, et que MM. Scheerer et Van Laer, ont retrouvé dans d'autres parties de l'organisme. M. Ludwig recommande d'exécuter très-ponctuellement le procédé qu'il indique ; il chauffe le sang récemment sorti de la

veine, dans une capsule de porcelaine, à feu nu, en remuant constamment; dès que la masse a pris une teinte brune homogène, il l'exprime dans un linge; la liqueur exprimée est rouge et alcaline, on y ajoute de l'acide hydrochlorique très-faible, jusqu'au point de neutralisation qu'il faut bien se garder de dépasser.

Le liquide est de nouveau chauffé rapidement à feu nu, et dès que la chaleur le boursoufle, on le filtre afin de le séparer des caillots bruns qui se sont formés. La liqueur est alors presque incolore, on la mélange avec 4 ou 5 fois son volume d'alcool à 85; elle se trouble, et par le repos on rassemble une couche de flocons fins d'un blanc éblouissant que l'on purifie, en décantant, par des lavages à l'alcool, à l'éther et à l'eau. On débarrasse ainsi le précipité de chlorure et de phosphate sodique, ainsi que d'un peu de matière grasse; la partie grasse soluble dans l'éther est tout à fait cristallisable.

La substance doit être desséchée avec un soin extrême, l'auteur ajoute même un peu d'éther durant toute cette opération, sinon elle brunit par places, ainsi que M. Mulder l'a indiqué déjà pour le bioxyde de protéine. Un produit retiré du sang de bœuf et séché à 120 degrés, a fourni des nombres qui se confondent avec ceux de M. Scheerer.

M. Ludwig n'a pu y découvrir de soufre. L'alcool qui surnage le précipité de protéine que nous venons d'indiquer, fournit par l'évaporation un dépôt de flocons bruns insolubles dans l'eau et dans l'alcool, qui consiste aussi en bioxyde de protéine. Cette identité a été confirmée par l'analyse. Ce bioxyde de protéine se retire aussi bien du sérum que de la masse du sang. Le sang de l'homme fournit le même principe, et lorsqu'on a coagulé le sang dans l'eau, et qu'on évapore la solution aqueuse, les pellicules qui se forment à la surface, consistent également en bioxyde de protéine.

187. — Des sulfocyanures contenus dans la salive; par M. Pettenkofer (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLI, p. 289).

Après avoir étudié avec soin les méthodes qui permettent de retrouver un sulfocyanure soluble dans la salive de l'homme, M. Pettenkofer conclut que ce principe y existe réellement, mais en proportion tout à fait minime. Il évapore la salive, reprend le résidu par l'alcool, et recherche le sulfocyanure dans l'extrait alcoolique. M. Pettenkofer le dose en oxydant le soufre par l'acide hydrochlo-

rique et le chlorate de potasse. Une expérience directe faite sur un poids déterminé de sulfocyanure de potassium, lui a prouvé que tout le soufre se changeait ainsi en acide sulfurique et se dosait par un sel de baryte. M. Pettenkofer s'est assuré que l'extrait alcoolique de la salive n'entraînait aucun sulfate, et ne contenait aucun produit d'oxydation inférieure du soufre. Il fait remarquer que l'urée existe dans la salive, et que le sulfocyanure d'ammonium ne diffère de l'urée que par la substitution de 2 équivalents de soufre, à 2 équivalents d'oxygène.

488. — Analyse d'une salive pathologique; par M. C. Herzog (*Archiv der Pharmacie*, t. XCVI, p. 266).

Cette salive était sécrétée par une femme de 35 ans accouchée depuis 10 semaines; elle était atteinte d'une affection des glandes salivaires.

Eau	994,032
Parties solides	5,968
Ptyaline	0,940
Graisse	0,412
Albumine et mucosité	2,908
Matières extractives et sels (chlorure de sodium, phosphate et lactate)	1,708

489. — Décomposition des os par la carie; par M. de Bibra (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 356).

Les os, avant d'être soumis à l'analyse, furent séchés de 170 à 18 degrés. Les déterminations de M. de Bibra ont ensuite porté : 1° sur les substances salines, phosphates et carbonates de chaux et de magnésie ; 2° sur la substance cartilagineuse de l'os; 3° sur la matière graisseuse.

Ces analyses ont établi que dans la carie la substance osseuse se détruit, se résorbe et disparaît peu à peu, et que la partie saline disparaît en plus grande proportion que la partie cartilagineuse. Quant à la substance grasse qui contribue surtout à combler les cavités que laisse la destruction de l'os, elle s'accroît considérablement. La nature même des principes de l'os n'a pas changé : c'est toujours le phosphate basique de chaux qui prédomine $3PhO^5 +$

8CaO, et la substance cartilagineuse offre la même composition que celle qui a été reconnue par M. Scheerer, dans le cartilage des os sains. Cette partie cartilagineuse a fourni tantôt de la gélatine, tantôt de la chondrine; mais cette disposition n'a rien qui appartienne en propre aux os cariés.

Enfin, la matière blanchâtre, fluide, qui imprégnait le tissu spongieux de l'os et remplissait les cavités formées par le travail de la carie, ne contenait qu'un détritus où se retrouvait, sans modification aucune, la substance même de l'os attaqué. C'était toujours le même phosphate calcaire, la même substance gélatineuse, mélangée de matière grasse. Ce détritus formé par la carie, séché au bain-marie, laissait un résidu de 31,6 pour 100. Ce résidu renfermait 12,3 de graisse, et 24 pour 100 de cendres, consistant en phosphate de chaux avec traces de chlorure de sodium, de phosphate de soude et de sulfate alcalin.

Nous donnons maintenant les analyses qui viennent à l'appui des conclusions précédentes.

Carie des os de la jambe et de l'articulation tibio-tarsienne.

La carie avait attaqué la partie inférieure du tibia et du péroné, de même que l'astragale, le calcanéum, l'os naviculaire, le cuboïde et les trois os cunéiformes. Le tibia et le péroné offraient aux parties avariées grand nombre d'ostéophytes (prolongements osseux de nouvelle formation); les artères étaient ossifiées. L'amputation fut faite sur un homme de soixante-cinq ans.

A. Portion du tibia prise au point d'amputation.

B. Portion prise à deux pouces de l'extrémité de l'articulation.

C. Fragment de l'articulation même pris dans la substance spongieuse.

D. Portion de l'astragale prise du milieu de la carie.

	A	B	C	D
Phosphate de chaux..	51,02 ...	32,74 ...	25,83 ...	12,99
Carbonate de chaux..	8,01 ...	7,24 ...	4,45 ...	4,22
Phosphate de magnésie.....	1,87 ...	1,31 ...	0,97 ...	0,82
Sels solubles dans l'eau.....	0,90 ...	0,81 ...	0,71 ...	0,70

	A	B	C	D
Cartilages.....	36,99 ...	33,15 ...	29,04 ...	51,86
Graisse.....	1,21 ...	24,75 ...	39,00 ...	29,41
Substances organiques.....	38,20 ...	57,90 ...	68,04 ...	81,27
Substances inorganiques.....	61,80 ...	42,10 ...	31,96 ...	18,54

Après déduction de la graisse :

Cartilages.....	37,44 ...	44,05 ...	47,60 ...	73,46
Sels terreux.....	62,56 ...	55,95 ...	52,40 ...	26,54

C'est ici que furent recueillis les détritus liquides précédemment indiqués.

Autre carie de la jambe.

Elle existait sur un homme de vingt-quatre ans, bien portant d'ailleurs.

La carie fut produite par une entorse négligée. Tous les os du pied, de même que la partie inférieure du tibia et du péroné étaient fortement attaqués.

A. Portion prise au lieu de la résection.

B. Partie spongieuse de l'articulation cariée.

C. Ostéophytes.

	A	B	C
Phosphate de chaux.....	58,34 ...	25,88 ...	45,20
Carbonate de chaux.....	6,34 ...	7,01 ...	6,73
Phosphate de magnésie.....	1,02 ...	0,90 ...	0,92
Sels.....	0,83 ...	0,71 ...	0,80
Cartilages.....	32,09 ...	39,64 ...	39,04
Graisse.....	1,38 ...	25,86 ...	7,31
Substances organiques.....	33,47 ...	65,50 ...	46,35
Id. inorganiques.....	66,53 ...	34,50 ...	53,65

Sans graisse :

Cartilages.....	32,53 ...	53,60 ...	42,11
Sels terreux.....	67,47 ...	46,40 ...	57,89

Substance spongieuse de deux os du pied du même individu, après élimination de la graisse :

	Astragale.	Métatarse.	
Cartilages	51,73	52,22	52,81
Sels terreux	48,27	47,78	47,19

Carie du fémur.

L'os carié fut fourni par une femme de cinquante ans, morte épuisée par cette carie. L'articulation et la partie inférieure du fémur étaient surtout attaquées.

A. Partie moyenne de l'os où l'on ne remarquait à l'œil qu'une légère rugosité.

B. Partie voisine de l'articulation, cariée, couverte d'ostéophytes.

	A	B
Phosphate de chaux	54,33	32,57
Carbonate de chaux	5,87	4,28
Phosphate de magnésie	0,92	0,70
Sels	0,71	0,72
Cartilages	33,85	52,38
Graisse	4,32	9,35
Substances organiques	38,17	61,73
Id. inorganiques	61,83	38,27

Après élimination de la graisse :

Cartilages	33,45	57,78
Sels terreux	64,55	42,22

Carie du cubitus.

La carie était sèche, profonde; elle fut observée sur une jeune fille de vingt ans, scrofuleuse. M. de Bibra analysa un morceau de la substance compacte.

Phosphate de chaux	44,91
Carbonate de chaux	4,25
Phosphate de magnésie	0,73
Sels	0,72

Cartilages	39,37
Graisse	10,02
Substances organiques	49,39
Id. inorganiques	50,61

Après élimination de la graisse :

Cartilages	43,75
Sels terreux	56,25

Dans tous ces os, le fluor se trouvait comme dans les os sains sans différences de quantité. Il y en avait peu, mais on en pouvait toujours reconnaître la présence.

Toutes ces analyses sont accompagnées d'une description microscopique de l'altération. L'auteur donne aussi les nombres qu'il a obtenus dans l'analyse élémentaire de la partie cartilagineuse.

	I	II
Carbone	50,125	50,786
Hydrogène	7,082	6,711
Azote	18,558	18,760
Oxygène	24,235	23,743

Tissus cartilagineux du cubitus.

	I	II
Carbone	50,400	49,863
Hydrogène	6,965	6,985
Azote	18,247	18,517
Oxygène	24,388	24,642

490. — Sucre de lait dans l'œuf de poule; par M. Winckler (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 46).

Les œufs examinés par M. Winckler, avaient été cuits à la coque, et paraissaient avoir déjà subi un commencement de couvée, on remarquait à l'entour du jaune, et dans le jaune même quelques parties sanguinolentes. Le blanc était très-aqueux, et d'un goût douceâtre. Après coagulation par la chaleur, il fut coupé en morceaux et traité

par l'eau. L'évaporation de l'extrait filtré fournit environ 8 grains de sucre de lait pour les deux œufs.

491. — Mucus soluble trouvé dans l'organisme animal; par M. Scheerer (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 196).

Un soldat mort à l'hôpital de Wurtzbourg était porteur d'une poche de la grosseur d'une tête d'enfant, logée entre la trachée et l'œsophage. On en retira un liquide jaune, épais, visqueux, filant qui ne forma aucun dépôt. On y voyait au microscope des lamelles épithéliales de diverse formation. Ce liquide ne se mélangeait à l'eau que par l'agitation; on pouvait alors le filtrer et le séparer de l'épithélium; lorsqu'on le faisait bouillir : il ne montrait ni trouble ni coagulation, et devenait au contraire plus fluide et plus facile à filtrer.

L'acide acétique y formait un dépôt floconneux, soit à chaud, soit à froid, et le précipité était insoluble dans un excès d'acide froid ou chaud ; l'acide nitrique précipitait abondamment, et redissolvait par une nouvelle addition ; les acides hydrochlorique, sulfurique et phosphorique triatomique, agissaient comme l'acide précédent ; le ferrocyanure de potassium ne précipitait pas les solutions acides; l'acide chromique, le bichromate de potasse et le bichlorure de mercure ne précipitaient pas.

L'acétate de plomb neutre formait un trouble léger; l'acétate basique, un précipité floconneux abondant ; la teinture de noix de galle est restée sans action; l'alcool donna un caillot fibrineux, qui, après un long contact avec l'alcool même bouillant, était soluble dans l'eau, soit à chaud, soit à froid.

La matière primitive contenait :

Eau.....	887,01
Résidu solide.....	112,99

Quant aux parties solides elles étaient composées de :

Substance organique.....	104,34
Id. minérale.....	8,65

soit 7,6 de substances minérales pour 100. La partie organique ne contenait pas de soufre et renfermait :

	I	II	III
Carbone	52,41	52,01	52,10
Hydrogène	6,97	6,93	7,13
Azote	12,82	12,82	12,27
Oxygène	27,80	28,24	28,50

Le précipité formé par l'acide acétique paraît résulter d'une combinaison de l'acide avec la substance ; l'analyse élémentaire a donné en effet :

Carbone	50,62
Hydrogène	6,58
Azote	10,01
Oxygène	32,79

M. Scheerer fait remarquer que la composition de la partie organique est sensiblement celle du mucus ; la différence, qui porte sur l'azote, tiendrait au mélange d'un peu d'albumine dans le produit examiné par M. Kemp.

492. — Analyse de la sérosité d'une hydrocèle; par M. Bley (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 251).

Le liquide était limpide, un peu jaunâtre, presque incolore, d'une odeur fade, il avait pour densité 1,021 ; sa réaction était alcaline.

Les solutions métalliques y formaient généralement un précipité gélatineux ; la teinture de noix de galle donna un précipité vert. 16 onces de liqueur ont fourni par l'évaporation un résidu de 800 grains ; la matière sèche était cassante et d'une consistance de colle. Le dosage des différents principes a donné pour 16 onces.

Graisse jaune	2,0
Hydrochlorate d'ammoniaque	8,0
Chlorure de sodium et traces de phosphate de soude	18,0
Lactate de soude	2,0
Osmazôme	6,0
Gélatine	58,0
Albumine	706,0
Eau	6880,0
	7680,0

493. — Examen de la substance d'un goître; par M. Osswald (*Archiv de Pharmacie*, t. XCVI, p. 263).

Ce goître provenait d'une femme de soixante-dix ans; la substance en était molle, homogène, traversée de lamelles fibreuses d'un brun rouge, incolore elle-même, grasse au toucher; lorsqu'on l'exprimait dans du papier, elle était cristalline et brillante. Par une chaleur modérée, il perdit 80 pour 100 de son poids, et se fonça en couleur; l'alcool bouillant en retira une énorme quantité de cholestérine; le traitement par l'éther fournit aussi beaucoup de matière grasse. En résumé M. Osswald donne pour la matière sèche les proportions suivantes :

Cholestérine	40,0
Graisse soluble dans l'éther	30,0
Albumine et fibrine	28,0
Phosphate de chaux	0,5

494. — Notes diverses sur quelques fluides et solides d'origine animale; par M. Landerer.

Sur un lait de femme vert et sur un autre lait rouge (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 367).

Le lait vert provenait d'une femme enceinte; il était sécrété par les glandes mammaires périphériques, tandis que les glandes centrales fournissaient du lait parfaitement normal.

Le lait rouge fut rendu à la suite d'une suppression de menstrues.

Sucre dans la sueur d'un malade (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 69).

Le sujet avait été primitivement atteint de diabétisme: il eut ensuite une rétention d'urine et des sueurs abondantes. La sueur était acide et sucrée; M. Landerer y reconnut la présence du sucre.

Analyse d'un cristallin opaque (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 56).

Ce cristallin avait été enlevé dans une opération de cataracte; l'auteur y signale de la cholestérine, une matière grasse acide, de

l'albumine en partie coagulée, du chlorure de sodium ; des traces de sulfates, des phosphates et carbonates de soude, de chaux, de magnésie.

Calculs lacrymaux (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 54).

Ils renfermaient des matières extractives solubles, les unes dans l'eau, les autres dans l'alcool : les sels consistaient en phosphates et carbonates de chaux et de magnésie.

Présence de la quinine dans différents produits de sécrétion (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 370).

Une femme à qui on fut forcé d'administrer de fortes doses de sulfate de quinine durant l'allaitement, eut un lait que son enfant refusa; M. Landerer y reconnut la présence de la quinine. Il en retrouva aussi dans la sérosité d'un hydropique, et dans les larmes d'un sujet qui se frictionnait avec du sulfate de quinine.

Cholestérine et acide oléique dans les crachats d'un phthisique (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XXXIX, p. 376).

Ces deux principes existaient dans les produits de l'expectoration en quantité notable; la proportion n'en a pas été déterminée.

Existence de l'iode et du brome dans les animaux marins (*Repertorium für die Pharmacie*, t. XLII, p. 62).

Le crabe, l'oursin, et l'étoile de mer ont donné des quantités appréciables de brome et d'iode : on les retrouvait surtout dans la partie calcaire.

195.—Examen d'un castoréum de Sibérie; par M. Muller (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 192).

Ce corps avait l'aspect d'un bon castoréum de Russie; il avait une pesanteur spécifique considérable = 1,515 ; il était d'une texture compacte, présentait à l'extérieur seulement et en plusieurs endroits des membranes minces qui ne s'étendaient pas jusque dans l'intérieur ; il avait une couleur noir brun foncé, s'éclaircissant vers la partie interne, et présentait tout à fait au centre un noyau gris

jaunâtre. Il avait une odeur et une saveur très-prononcée de bon castoréum.

L'examen chimique a donné pour résultat en 100 parties.

45,833	de résine et huile essentielle dissoute dans l'alcool.
2,256	de résine molle dissoute dans l'éther.
40,646	de carbonate de chaux.
1,800	de parties gommeuses extraites par l'eau.
8,125	de tissu cellulaire.
1,340	de perte.
100,000	

496. — Analyse des limaces; par M. H. Braconnot (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVI, p. 313).

C'est la petite limace grise (limax agrestis) qui a été l'objet des observations de M. Braconnot. Il a passé en revue, comme d'habitude, l'action des principaux réactifs, notant tout avec soin, et démêlant par la longue expérience qu'il a acquise dans ces sortes de recherches, les matières en apparence les moins distinctes.

M. Braconnot examine d'abord la glaire que rendent les limaces; il l'obtient en faisant périr ces mollusques dans une ou deux fois leur poids d'eau chauffée de 40 à 45 degrés. Cette glaire a l'aspect d'une gelée tremblante lorsque la proportion d'eau n'est pas trop forte; elle file comme du blanc d'œuf. On peut la dessécher et lui faire reprendre par l'eau ses propriétés primitives. Il suffit d'une quantité minime d'alcali et même de chaux pour fluidifier complétement cette matière. Ses réactions rappellent généralement celles de l'albumine. Il suffit d'une eau de chaux étendue de trois fois son volume d'eau pour tuer la limace grise : une solution à peine alcalisée par la potasse caustique les fait également périr. Cette action paraît en rapport avec la fluidification complète et rapide de la matière glaireuse de la limace.

Lorsque celle-ci a séjourné dans l'eau rendue alcaline par la potasse, et qu'on la met ensuite macérer dans l'eau pure, elle augmente de volume, se gonfle, devient transparente, et son organisation peut s'étudier alors avec une facilité particulière.

Il suffit d'ajouter une goutte d'ammoniaque et une quantité correspondante de potasse à 1 litre d'eau de pluie pour que les limaces que l'on y met périssent.

M. Braconnot indique encore une matière particulière qu'il nomme *limacine* (1) et qu'il retrouve dans l'eau où il a fait bouillir les limaces. Il caractérise cette substance avec soin, et termine par un tableau qui indique la composition de la limace grise.

	Grammes.
Eau	84,60
Mucus particulier	8,33
Matière animale insoluble dans l'alcool et soluble dans l'eau	1,18
Limacine, quantité indéterminée	»
Matière animale soluble dans l'alcool et dans l'eau	0,77
Huile verte fluide à la température de l'atmosphère	0,15
Acide organique uni à la potasse ; quantité indéterminée	»
Carbonate de potasse	0,02
Chlorure de potassium mêlé de chlorure de sodium	0,18
Sulfate de potasse	0,11
Carbonate de chaux	2,64
Phosphate de chaux	0,67
Magnésie	0,23
Phosphate de fer	0,05
Oxyde de manganèse	0,01
Silice	0,01
	98,95

497. — Silice dans les plumes d'oiseaux ; par M. Gorup-Besanez (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LXI, p. 46).

Pour le dosage de la silice, les cendres furent traitées par l'acide hydrochlorique et la solution acide fut complétement évaporée ; le résidu fut alors de nouveau épuisé par l'acide hydrochlorique affaibli, et la silice séparée sur le filtre, lavée à l'eau, séchée et calcinée. Par ce procédé, elle fut toujours obtenue entièrement blanche et pure.

(1) La limacine est une des nombreuses formes qu'affectent les substances albuminoïdes.

Plumes d'oie, blanches.

La substance séchée à 120 degrés donna :

A. Barbe.....	Cendres.....	3,83	pour 100
	Silice.....	1,47	—
B. Tuyaux.....	Cendres.....	0,54	—
	Silice.....	0,09	—
C. Moelle.....	Cendres.....	0,04	—

Plumes de pie, noires.

Barbe.....	Cendres.....	3,78	pour 100.
	Silice.....	1,51	—

Plumes de perroquet, vertes et bleues.

Barbe.....	Cendres.....	5,31	pour 100.
	Silice.....	1,19	—

Celles-ci contenaient une assez forte proportion de fer, qui communiquait aux cendres une teinte jaune brun.

Plumes de cigognes, noires.

Barbe.....	Cendres.....	3,04	pour 100.
	Silice.....	0,94	—

M. Delaer ayant reconnu que les poils contiennent aussi des traces de silice, M. Gorup-Besanez a cherché si le tissu corné offre le même phénomène, et a analysé les pointes de hérisson.

Séchée également à 120 degrés, la substance donna :

Cendres.....	1,11	pour 100.
Silice.....	0,18	—

Toutes ces cendres contenaient plus ou moins de fer, et en outre des phosphates de chaux et de soude, mais pas de *sulfates ni de chlorures.*

On observe dans ces résultats que les oiseaux qui se nourrissent principalement de graines offrent une plus grande proportion de silice dans leurs plumes. Le sable, les petites pierres qu'avalent ces oiseaux, ne sont probablement pas sans avoir ici quelque influence.

On sait que les perroquets et les cigognes surtout ne se nourrissent en grande partie que d'insectes.

498. — Composition d'ossements humains; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 679).

Une première analyse a été faite sur des ossements retirés d'une carrière à plâtre de Pantin, aux environs de Paris; la seconde analyse a eu pour objet d'éclaircir l'origine des premiers ossements; cette seconde analyse a été faite sur des os trouvés à quelques mètres de distance, et qui provenaient, suivant M. Lassaigne, de plusieurs soldats tués, en 1814, sous les murs de Paris.

Ces deux analyses démontrent que les ossements de Pantin n'étaient point de nature fossile et devaient se reporter à une date moins reculée qu'on ne le supposait.

Os du squelette trouvé dans la carrière à plâtre de Pantin.

Eau	20,0
Matière organique	11,0
Sous-phosphate de chaux	45,1
Carbonate de chaux	21,6
Sulfate de chaux	2,3
Traces d'oxyde de fer	»
	100,0

Os des cadavres enterrés en 1814, non loin des mêmes lieux.

Eau	20,0
Matière organique	15,0
Sous-phosphate de chaux	40,5
Carbonate de chaux	15,8
Sulfate de chaux	0,5
Argile sableuse	8,2
	100,0

499. — Chair musculaire desséchée, provenant d'anciens tombeaux péruviens; par M. de Bibra (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVI, p. 106).

Les matières examinées par M. de Bibra furent rapportées de

Lima par le professeur Korhammer; c'étaient le crâne d'un homme fait, et le bras et la jambe d'un enfant d'un an. L'inhumation de ces corps paraissait remonter à une haute antiquité.

La substance musculaire et la peau superficielle étaient sèches, brunes, comme celles des momies. Le crâne avait encore tous ses cheveux et les os étaient un peu brunis, mais du reste parfaitement conservés.

Les matières furent traitées successivement par l'éther, l'alcool, l'eau froide et l'eau bouillante; et tout en faisant remarquer que cette méthode ne permet pas de séparer d'une manière complète les différents principes, M. de Bibra fournit les résultats suivants obtenus après séparation complète de la peau superficielle.

	Crâne.	Dessous de la cuisse de l'enfant.
Fibrine musculaire	37,8	32,9
Gélatine	27,4	28,8
Matière grasse	»	19,7
Résine végétale	16,6	»
Substance humique	18,2	18,6
	100,0	100,0

La substance fut séchée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus de son poids. Voici, comme point de comparaison, les résultats trouvés pour des muscles frais :

Fibrine musculaire	60,81
Gélatine	8,10
Matière grasse	9,00
Albumine soluble et corps colorant	7,55
Matières extractives	14,54
	100,00

On voit, par cette comparaison, qu'avec le temps les parties charnues se changent en gras.

La résine trouvée dans l'analyse du crâne avait probablement été ajoutée pour opérer une sorte de momification. Elle était soluble dans l'alcool et l'éther, mais très-peu dans l'essence de térében-

thine. Elle se précipitait par les acides et fondait dans l'eau bouillante. Une très-petite quantité, il est vrai, chauffée avec le mélange alcalin de chaux sodique, n'a pas fourni d'ammoniaque.

L'eau pure a donné une substance que M. de Bibra considère comme humique; sa solubilité était sans doute favorisée par la présence des matières salines contenues dans les muscles. Elle augmenta par une légère addition d'alcalis caustiques ou carbonatés; néanmoins, cette substance n'était pas entièrement insoluble dans l'alcool. Elle paraît avoir la plus parfaite analogie avec l'humine végétale.

La fibrine musculaire offrit les mêmes propriétés que celle des muscles frais.

L'analyse qualitative n'a pas donné de résultats bien concordants; cependant, le carbone s'y montra constamment plus fort que dans la protéine; l'hydrogène au contraire moindre. On remarqua enfin que la proportion de gélatine est trois fois plus forte que dans les muscles frais.

La substance du crâne, séchée au bain-marie, a fourni 6,4 pour 100 de cendre composée en 100 parties de :

Chlorure de sodium.....	28,1
Sulfate de potasse.....	7,9
Carbonate et un peu de phosphate de soude.....	24,9
Phosphate terreux, traces de fer.....	39,1
	100,0

La composition de ces cendres diffère de celles de la chair musculaire fraîche des mammifères en général, par la grande quantité de carbonate alcalin qu'on ne trouve pas toujours dans la chair musculaire et jamais qu'en très-petite quantité, tandis que le phosphate de soude y domine.

M. de Bibra a de plus examiné le tibia de l'enfant. Le tissu de cet os se montra au microscope parfaitement normal et bien conservé. Il en fut de même de sa composition ; la substance organique n'était pas altérée et comme cela se voit généralement dans les enfants, elle s'y trouvait en plus grande quantité que dans les os frais des corps qui ont atteint leur développement.

Phosphate de chaux.....	58,0
Carbonate de chaux.....	5,2
Phosphate de magnésie.....	3,3
Substance cartilagineuse....	33,5
	100,0

Plus une trace d'un savon calcaire et de substance humique.

Substance organique.....	33,5
Substance inorganique.....	66,5
	100,0

Le fluor s'y trouvait aussi, mais en trop petite quantité pour pouvoir être déterminée. Une partie du tibia et du péroné fut débarrassée de la matière calcaire, puis lavée à l'eau bouillante, après lavage suffisant à l'eau. Dans l'espace de dix minutes, le cartilage osseux s'était déjà entièrement dissous, et il s'était formé une solution de gélatine qui, par le refroidissement et la dessiccation, montra tous les caractères de la colle. Ainsi la gélatine était ici toute formée ou se trouvait dans des conditions qui accéléraient singulièrement sa formation.

500. — Observations sur la pétrification des coquilles dans la Méditerranée; par MM. Marcel de Serres et Figuier (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1050).

Outre des considérations géologiques fort intéressantes, ce travail contient des résultats analytiques curieux sur les coquilles fraîches et pétrifiées.

Les auteurs démontrent qu'il se produit aujourd'hui dans le sein de la Méditerranée des pétrifications de coquilles qui, sous le double rapport de la composition chimique et du mode de pétrification, ressemblent entièrement aux pétrifications de coquilles appartenant aux terrains géologiques.

Afin de rendre les résultats comparables, on a dû examiner les espèces qui se trouvent à la fois pétrifiées sur nos rivages et fossilisées dans les terrains tertiaires. Parmi les genres complétement pétrifiés dans les temps géologiques et à l'époque actuelle, les auteurs ont choisi les huîtres, les pectens, les pectoncles et les cardiums. Enfin, comme à l'exception de la coquille de l'*ostrea* de l'Océan, les co-

quilles examinées n'avaient pas été soumises à l'analyse chimique, on a joint à ces analyses celles des individus pris à l'état frais; en voici le tableau :

HUITRES.

Ostrea esculenta vivant maintenant dans la Méditerranée.		*Ostrea esculenta* pétrifiée dans la Méditerranée.		*Ostrea* assez rapprochée de l'*esculenta* des terrains tertiaires marins supérieurs (Pliocène).	
Matière animale....	3,9	Matière animale....	1,0	Matière animale....	0,8
Carbonate de chaux.	93,9	Carbonate de chaux.	96,8	Carbonate de chaux.	96,5
Carbonate de magnésie.....	0,3	Carbonate de magnésie.....	0,1	Carbonate de magnésie.....	1,4
Oxyde de fer.....	traces	Sulfate de chaux...	0,7	Sulfate de chaux...	0,5
Sulfate de chaux...	1,4	Oxyde de fer.....	1,4	Oxyde de fer.....	0,8
Phosphate de chaux.	0,5		100,0		100,0
	100,0				

NOTA. Cette analyse se rapporte à la partie interne de la coquille. Les portions grisâtres externes qui sont plus riches en matière animale, en ont été séparées.

PECTENS.

Pecten glaber vivant.		*Pecten glaber* pétrifié dans la Méditerranée.		*Pecten* des terrains tertiaires marins supérieurs (Pliocène).	
Matière animale....	3,0	Matière animale....	0,9	Matière animale....	0,7
Carbonate de chaux.	96,0	Carbonate de chaux.	97,3	Carbonate de chaux.	96,7
Carbonate de magnésie..... } Oxyde de fer..... }	traces	Carbonate de magnésie.....	0,8	Carbonate de magnésie.....	0,4
Phosphate de chaux.	0,3	Sulfate de chaux...	0,5	Sulfate de chaux...	0,8
Sulfate de chaux...	0,7	Oxyde de fer.....	0,5	Oxyde de fer.....	1,4
	100,0		100,0		100,0

VÉNUS.

Vénus vivante.		*Venus similis brocchi* des terrains tertiaires marins supérieurs (Pliocène).	
Matière animale....	3,0	Matière animale....	1,0
Carbonate de chaux.	96,6	Carbonate de chaux.	97,9
Carbonate de magnésie..... } Oxyde de fer.... }	traces	Carbonate de magnésie.....	traces
Sulfate de chaux...	0,3	Sulfate de chaux...	0,6
Phosphate de chaux.	0,1	Oxyde de fer.....	0,5
	100,0		100,0

PECTONCLES.

Pectoncle glycimère et flammé vivant (pectunculus marmoratus).		*Pectoncle* glycimère et flammé pétrifié dans le sein de la Méditerranée.		*Pectunculus pulvinatus* des terrains tertiaires marins supérieurs (Pliocène).	
Matière animale....	2,4	Matière animale....	0,7	Matière animale....	0,8
Carbonate de chaux.	97,2	Carbonate de chaux.	99,0	Carbonate de chaux.	98,4
Carbonate de magnésie.....	traces	Carbonate de magnésie..... } Oxyde de fer.... }	traces	Carbonate de magnésie.....	traces
Sulfate de chaux...	0,4	Sulfate de chaux...	0,3	Sulfate de chaux...	0,4
	100,0		100,0	Oxyde de fer.....	0,4
					100,0

CARDIUMS.

Cardium tuberculatum vivant.		*Cardium tuberculatum* pétrifié dans le sein de la Méditerranée.		*Cardium* des terrains tertiaires marins supérieurs.	
Matière animale....	2,0	Matière animale....	0,8	Matière animale....	0,5
Carbonate de chaux.	97,0	Carbonate de chaux.	98,7	Carbonate de chaux.	98,8
Carbonate de magnésie..... } Oxyde de fer..... }	traces	Carbonate de magnésie..... } Oxyde de fer..... }	traces	Carbonate de magnésie.....	0,1
Sulfate de chaux....	0,2	Sulfate de chaux...	0,5	Oxyde de fer.....	0,3
	99,2		100,0	Sulfate de chaux...	0,3
					100,0

Il résulte de ces analyses que les coquilles pétrifiées de l'ancien monde, et celles qui se rencontrent dans le même état sur les rivages de la Méditerranée, sont presque identiques sous le rapport de la composition chimique.

501. — Nouveau procédé de conservation des matières animales; par M. Cottereau fils (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 593).

Le saccharate de chaux préserve les substances animales de la putréfaction. Plusieurs pièces de conservation, abandonnées à l'air dans des vases ouverts, ont été réduites à siccité par l'évaporation spontanée du liquide, sans qu'il s'y offrît aucun signe de décomposition.

M. Cottereau ne donne d'ailleurs aucun renseignement sur la préparation du saccharate de chaux pour cet emploi spécial, sur les proportions respectives du liquide conservateur et de l'objet conservé ; mais il se propose d'examiner les propriétés antiseptiques des saccharates métalliques, et de donner alors une communication plus complète.

502. — Nouveau procédé de tannage des cuirs; par M. Turnbull (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 75).

Dans les procédés de tannage actuellement en usage, il est un obstacle chimique et mécanique à la combinaison facile de l'acide tannique avec le tissu de la peau ; cet obstacle, c'est la chaux déposée sur la trame organique pour en séparer les poils. La chaux, en effet, altère par ses propriétés corrosives le tissu de la peau, se combine avec lui, et par sa tendance à s'unir avec l'acide tannique pendant le tannage, diminue très-notablement la réaction chimique de l'acide sur le cuir.

Comme le sucre jouit de la propriété de rendre la chaux soluble, M. Turnbull propose de plonger le cuir imbibé de chaux dans une solution de sucre concentrée avant de le soumettre à l'action du tanin.

Lorsque le cuir est ainsi privé de la présence de la chaux, on le place en contact avec le liquide du tannage, que l'on fait passer par endosmose et exosmose à travers la trame du tissu. Pour empêcher la formation de l'acide gallique qui dissout la gélatine et altère les qualités du cuir, il suffit d'éviter le contact du liquide tannant avec l'air atmosphérique.

M. Turnbull assure que ce procédé de tannage présente les avantages suivants :

1° Augmentation d'un cinquième dans le poids du cuir ; amélioration de sa qualité, l'action délétère de la chaux sur ses fibres étant neutralisée ;

2° Économie énorme sur le temps, et diminution considérable dans les frais.

503. — De l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie; par M. Sucquet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 222). — **Réclamations à ce sujet ;** par M. Gannal (*ibid.*, t. XXII, p. 303) ; — par M. Robin (*ibid.*, t. XXII, p. 346) ; — par M. Bobierre (*ibid.*, t. XXII, p. 672). — **Emploi du nitrate de plomb pour la conservation des substances animales;** par M. Lemaître de Rabodanges (*ibid.*, t. XXII, p. 966). — **Emploi de l'acide sulfhydrique étendu d'eau pour prévenir la putréfaction des substances animales, et en particulier de la chair musculaire;** par M. Robin (*ibid.*, t. XXIII, p. 319).

M. Sucquet a fait une communication assez détaillée sur le

moyen de conserver les cadavres destinés aux études anatomiques. Sa note a soulevé des réclamations assez nombreuses que nous mentionnons en tête de cet article. Nous ne reproduirons que les indications de M. Sucquet, sans rien préjuger sur les droits que d'autres peuvent avoir à l'invention ou à l'application des moyens qu'il propose.

Les deux liqueurs de conservation mises en usage sont le sulfite de soude et le chlorure de zinc.

Du sulfite de soude. — La liqueur de sulfite de soude, qu'on emploie dans les pavillons de l'École pratique, s'obtient en faisant passer dans une solution concentrée de carbonate de soude un courant de gaz acide sulfureux. L'acide carbonique du sel de soude se dégage avec effervescence, et la soude, se combinant avec l'acide sulfureux, forme la liqueur en question.

Du chlorure de zinc. — Le chlorure de zinc, ou plutôt le chlorhydrate de zinc, dont l'emploi doit être combiné avec celui du sulfite de soude, se prépare en saturant l'acide chlorhydrique du commerce par des rognures de zinc en excès. On obtient ainsi un liquide marquant 50 à 52 degrés à l'aréomètre; mais on y ajoute une quantité d'eau suffisante pour le ramener à 40 degrés.

Chaque cadavre, lorsqu'il est entier, reçoit une injection de 4 litres de sulfite de soude à la température ordinaire. Cette injection se pratique généralement par l'une des artères carotides, ou indifféremment par l'une des artères poplitée ou brachiale, etc., etc. Cette injection aqueuse pénètre rapidement, soit dans les veines, qu'on voit se gonfler et se distendre, soit même dans les vaisseaux lymphatiques. Au bout de six à huit heures cependant, les artères n'en contiennent plus aucune trace; tout le liquide a transsudé à travers leurs parois, et pénétré par imbibition tous les parenchymes du corps. Si le sujet est destiné à l'étude de l'angéiologie, il peut, au bout de ce temps, être injecté au suif par l'aorte, comme cela se pratique ordinairement.

L'action conservatrice du sulfite de soude paraît pouvoir s'expliquer par l'affinité de l'acide sulfureux pour l'oxygène de l'air. Cet oxygène, que tous les travaux représentent comme l'élément indispensable de toute putréfaction, est absorbé par l'acide sulfureux, qu'il fait passer à l'état d'acide sulfurique, et les tissus, pendant la durée de cette réaction, sont soustraits à l'influence de cette cause puissante de désorganisation.

Quoi qu'il en soit, cette action préservatrice du sulfite de soude n'est cependant pas absolue et définitive. Lorsqu'une région du corps a été disséquée, et reste après son étude exposée au contact de l'air, elle s'altère au bout de dix à quinze jours. Cette putréfaction demande alors l'emploi de moyens antiseptiques plus actifs et irrévocables, et le chlorure de zinc suffit alors à cette tâche.

Les parties étant abandonnées et découvertes, les cavités du tronc des autopsies sont lavées avant leur altération avec la solution de chlorure dont il a été question plus haut. Tous les matins un service particulier, organisé dans ce but et sous la direction de M. Sucquet, visite chaque table, et imbibe de chlorure de zinc les parties dont l'étude est terminée, et dont l'altération perpétuerait une infection dangereuse. Si l'épiderme se détache des téguments, il est enlevé avec une éponge, et la peau est lavée avec la solution indiquée, ce qui la rend désormais imputrescible.

Le chlorure de zinc possède au plus haut degré la faculté conservatrice. Les matières animales les plus infectes sont rendues inodores à l'instant par leur contact avec ce liquide, et celles dont la couleur verdâtre annonçait déjà la désorganisation profonde, sont arrêtées dans le mouvement intime de leur décomposition, et retrouvent même leur couleur blanche après leur séjour momentané dans la solution indiquée.

Le chlorure de zinc coagule immédiatement l'albumine, la fibrine et les matières solubles et putrescibles des humeurs animales, pour former un précipité insoluble et imputrescible, même dans l'eau et sous une température élevée, comme celle de 15 à 20 degrés centigrades.

M. Lemaître de Rabodanges propose un moyen de conservation différent de celui qui vient d'être décrit : il se sert du nitrate de plomb sans rien dire de la manière dont il l'emploie.

Enfin il paraît que M. Robin est parvenu à prévenir la putréfaction des substances animales au moyen de l'hydrogène sulfuré en solution dans l'eau; mais nous ne trouvons aucun détail sur l'emploi de ce moyen.

504. — Expériences statiques sur la digestion; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVIII, p. 444).

Les expériences les plus variées ont appris qu'il fallait, pour une nutrition complète et continue, le concours de plusieurs classes ali-

mentaires. On ne nourrit pas un animal seulement avec de la fibrine ou de la caséine, ou de l'amidon ou du sucre, ou des substances grasses. M. Boussingault est descendu dans l'analyse de cette disposition curieuse de la nutrition : c'est aux premières voies de l'absorption, c'est dans le tube intestinal même que l'obstacle existe. Un aliment unique ne s'absorbe pas dans des proportions suffisantes pour subvenir à la combustion quotidienne. L'entretien de la vie exige, en effet, une somme de carbone et d'hydrogène qui s'oxyde, qui se dissipe par les surfaces d'exhalation; il faut que cette somme soit incessamment reproduite par les aliments.

La méthode que M. Boussingault applique ici est toujours celle dont il a fait un si fréquent usage. Déterminer d'abord exactement le poids et la composition chimique de l'aliment, puis d'autre part recueillir les matières qui se retrouvent dans les cavités intestinales, y ajouter les excréments, et par différence évaluer la quantité de matière alimentaire qui s'absorbe.

Ici l'expérience a été faite sur des canards : on privait ces animaux de nourriture pendant trente-six heures, en leur laissant de l'eau à discrétion; alors on les gavait, puis on les plaçait dans une boîte disposée de telle sorte, qu'il devenait facile de recueillir les déjections. Après un certain nombre d'heures, indiquées dans la description de chaque expérience, on tuait l'animal, et l'on retirait des divers organes les matières qui s'y rencontraient. On pesait ces matières avant et après leur dessiccation, et elles étaient ensuite traitées par l'éther; on reprenait par l'eau chaude le résidu laissé par la dissolution éthérée, afin d'enlever les substances solubles. C'est alors seulement qu'on pesait la matière grasse, après l'avoir parfaitement desséchée. Les déjections, toujours aqueuses, ont été dosées à l'état sec ; lavées et séchées de nouveau, on les traitait par l'éther; quelquefois on a extrait l'acide urique du résidu insoluble dans l'eau.

Pour tirer quelque induction fondée des données précédentes, il fallait en quelque sorte faire une expérience à blanc ; il fallait connaître la quantité de matières renfermées dans les intestins au commencement de chaque expérience, c'est-à-dire après trente-six heures d'inanition : il fallait aussi déterminer le poids des déjections émises pendant cette période d'inanition, et doser la graisse contenue dans ces matières. Le tout, pris comme moyenne à la suite d'un nombre suffisant d'expériences, devait être défalqué.

Ces recherches préliminaires ont permis de constater ce fait curieux, qu'un oiseau qui ne prend que de l'eau, a néanmoins dans les intestins, une quantité de substances sèches qui ne diffère pas considérablement de celle qui s'y trouve lorsque l'animal est abondamment nourri.

Nous avons indiqué quel était le résultat auquel M. Boussingault était arrivé : il faut recourir au mémoire original pour prendre connaissance de la description minutieuse de chaque expérience et des détails curieux tout particuliers auxquels elle a souvent donné lieu.

L'absorption de la graisse a offert une circonstance particulière ; elle a des limites assez fixes chez le canard : il en fait pénétrer environ $0^{gr},84$ par heure, et c'est en vain qu'on lui en fournit un excès, par une ingestion de lard, ou de cacao, ou de corps gras mélangés à d'autres principes alimentaires. Si l'on considère que, dans le même espace d'une heure, le canard brûle $1^{gr},25$ de carbone, tandis que le poids de graisse indiqué 0,84, n'a pu en fournir que 0,7 ; on comprend de suite quel déficit doit se faire sentir dans l'organisme par une ingestion exclusive de matière grasse.

L'albumine, la fibrine, la caséine n'introduisent pas non plus un contingent suffisant de carbone; la gélatine, on le pense bien, est dans le même cas, mais, chose remarquable, elle est absorbée, et sa pénétration dans les voies d'élaboration intime, se traduit par la nature des sécrétions qui contiennent une plus forte dose d'acide uique.

M. Boussingault termine ainsi : « Le résultat de ce mémoire, en montrant que l'albumine, la fibrine, le caséum, bien qu'absorbés en proportion considérable par les voies digestives, ne fournissent pas assez d'éléments combustibles à l'organisme, expliquent, selon moi, pourquoi ces mêmes substances si éminemment propres à l'assimilation, deviennent cependant des aliments insuffisants, quand elles sont données seules. Pour qu'elles nourrissent complétement, il faut qu'elles soient unies à des matières qui, une fois parvenues dans le sang, y brûlent en totalité sans se transformer en corps qui sont aussitôt expulsés, comme cela arrive à l'urée et à l'acide urique ; aussi, ces substances alimentaires essentiellement combustibles, comme l'amidon, le sucre, les acides organiques, et je me hasarde à y joindre la gélatine, entrent-elles toujours pour une proportion plus ou moins forte dans la constitution des éléments substantiels. Ce

sont ces différentes matières qui se consument aussitôt qu'elles sont entrées dans le système circulatoire, que M. Dumas a désignées depuis longtemps sous le nom d'aliments respiratoires, indiquant ainsi que leur rôle principal est de contribuer à la production de la chaleur animale, et d'économiser en quelque sorte les matériaux azotés, plus spécialement destinés à l'assimilation. Les recherches que je viens de présenter m'autorisent à ajouter à ces ingénieuses considérations, que si, comme chacun sait, les substances albuminoïdes ne peuvent pas être remplacées en totalité dans la nutrition par des matières non azotées, elles ne peuvent pas davantage être substituées totalement à ces dernières, et que, de toute nécessité, l'albumine, la fibrine, le caséum, pour devenir une nourriture substantielle, doivent être associés à un élément respiratoire. »

505. — Sur la salive qu'absorbent les aliments; par M. Lassaigne (*Journal de Chimie médicale*, 3e série, t. II, p. 389).

L'auteur résume, dans un tableau que nous reproduisons, les résultats qu'il a obtenus, en étudiant chez l'homme la quantité de salive qu'absorbent les différents aliments introduits dans la bouche et soumis à la mastication.

NOMS DES ALIMENTS.	POIDS de la matière alimentaire.	POIDS du bol alimentaire.	SALIVE absorbée.
Pain tendre de froment (mie)....	100	132,5	32,5
Pain rassis de froment (mie).....	100	130	30
Pain tendre de froment (croûte).	100	220	120
Pain rassis de froment (croûte)..	100	227	127
Bœuf bouilli dans l'eau.....	100	142,5	42,5
Veau rôti.....	100	175	75
Croûte de pâté rassis.....	100	120	20
Biscuits de Reims.....	100	127,5	27,5
Pommes de reinette.....	100	103,7	3,7
Noisettes sèches.....	100	170,8	70,8

506. — Des différences que présentent les phénomènes de la digestion et de la nutrition chez les animaux herbivores et carnivores ; par M. Bernard de Villefranche (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 534).

Lorsqu'on examine dans ces deux classes animales le chyme, le chyle et les urines, on y trouve une opposition bien prononcée.

Chez les chiens nourris de viande, le chyme est acide dans l'intestin grêle ; le chyle est opaque, homogène et d'un blanc laiteux ; les urines sont claires, de couleur ambrée et à réaction nettement acide.

Chez les lapins nourris exclusivement de substances végétales, le chyme est alcalin dans l'intestin grêle, le chyle est généralement limpide comme de la lymphe ; les urines sont troubles, blanchâtres et à réaction très-alcaline.

M. Bernard assure qu'en intervertissant le régime habituel de ces animaux, en mettant, par exemple, les chiens à un régime végétal, et en donnant de la viande aux lapins (ces animaux mangent avec appétit de 100 à 120 grammes de viande cuite par jour), on intervertit pareillement tous les caractères des fluides de sécrétion qui viennent d'être indiqués. Le chyme, le chyle et les urines du lapin sont ceux d'un carnivore ; le chyme, le chyle et les urines du chien deviennent ceux d'un herbivore.

L'auteur en conclut que les différences qu'il signale ne dérivent pas d'une différence d'organisation et tiennent exclusivement au régime ; il ajoute que les réactions des urines sont dans un rapport constant avec la nature du chyme et celle du chyle.

Nous ferons observer que les caractères invoqués par M. Bernard sont bien superficiels pour faire admettre des analogies réelles dans les produits que forment deux organisations aussi profondément distinctes. Ses conclusions ne nous semblent pas moins aventurées, lorsque, avec des signes aussi minces, il établit une relation constante entre la nature du chyle, du chyme et celle des urines.

507. — Analyses de substances alimentaires végétales ; par M. Horsford (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVIII, p. 166).

Dans un travail considérable dont nous avons rendu compte (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 764), MM. Schlossberger et Kemp ont dosé l'azote contenu dans un grand nombre d'aliments de toute nature.

M. Horsford a continué ce genre de recherches en analysant d'une manière complète beaucoup de substances alimentaires tirées du règne végétal.

L'azote fut dosé d'après la méthode de MM. Will et Varrentrapp, en brûlant la matière dans un mélange alcalin de chaux sodique. Les différents grains furent desséchés dans leur état naturel à 100 degrés. Pour dessécher les pommes de terre, les betteraves, etc., elles furent coupées en tranches minces, pesées rapidement entre des verres de montre, et desséchées ensuite au bain-marie.

La combustion fut faite par l'oxyde de cuivre et terminée par un courant d'oxygène; dans l'analyse de la fibre ligneuse, on mélangeait de distance en distance, à l'oxyde, du chlorate de potasse en poudre fine. La fibre ligneuse fut déterminée en faisant digérer les substances dans de l'acide hydrochlorique plusieurs fois renouvelé, et enfin dans de la potasse caustique étendue.

Pour exprimer le résultat des analyses en 100 parties, on calcula, en se basant sur la formule assignée par M. Mulder à l'albumine coagulée, les quantités de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de soufre; la proportion d'azote servit, pour ce premier calcul, de point de départ. Ce nombre étant soustrait de 100, il restait les principes appartenant à la fécule, à la gomme, au sucre, etc.; l'oxygène de ces dernières substances fut calculé d'après la formule :

$$C^{12}H^{10}O^{10}.$$

On admit dans le gluten 1,14 pour 100, et dans la légumine 0,50 pour 100 de soufre, d'après les recherches de M. Rüling.

Les résultats analytiques de M. Horsford se trouvent consignés dans les deux tableaux qui suivent :

NOMS DES SUBSTANCES.	Azote.	Carbone.	Hydrogène.	Oxygène.	Soufre.	Cendres.	MATIÈRES AZOTÉES desséchées à 100°.	MATIÈRES AZOTÉES fraîches.	Eau.
Farine de froment n° 1 de Vienne..	3,00	45,74	6,70	43,23	0,23	0,70	19,16	16,51	13,85
Id., n° 2, id.....	2,12	45,18	6,65	44,81	0,15	0,66	13,54	11,69	13,65
Id., n° 3, id.....	3,44	46,80	6,78	42,65	0,25	1,10	21,97	19,17	12,73
Froment de Talavera, de Hohenheim.....	2,59	44,93	6,25	43,35	0,18	2,80	16,54	13,98	15,43
Froment de Whitington, de Hohenheim.....	2,68	44,42	6,82	42,56	0,19	3,13	17,11	14,73	13,93
Froment de Sandomie, de Hohenheim.....	2,69	44,20	6,68	42,28	0,19	2,40	17,18	14,51	15,48
Farine de seigle n° 1, de Vienne..	1,87	44,37	6,65	44,55	0,13	1,35	11,94	10,34	13,78
Id., n° 2, id.....	2,93	45,19	6,56	42,77	0,21	1,07	18,71	15,96	14,68
Seigle (staudenroggen) à Hohenheim.....	2,78	45,52	6,58	43,51	0,15	0,86	17,75	15,27	13,94
Seigle arundiné à Hohenheim.....	2,47	45,23	6,57	43,98	0,18	2,37	15,77	13,59	13,82
Farine de maïs de Vienne.....	2,14	45,04	6,60	44,62	0,15	0,86	13,66	11,53	13,36
Maïs de Hohenheim.....	2,30	45,45	6,61	44,66	0,16	1,92	14,68	12,48	14,96
Froment de Giessen.....	2,07	44,54	6,72	44,24	0,15	2,01	13,22	11,30	14,40
Orge de Jérusalem.....	2,31	45,50	6,87	44,68	0,16	2,84	14,74	12,26	16,79
Orge d'hiver.....	2,79	45,22	6,99	42,16	0,20	5,52	17,81	15,35	13,80
Orge du Kamtchatka.....	2,39	46,50	6,64	45,59	0,17	3,26	15,26	13,32	12,71
Avoine blanche précoce (rispenhafer).....	2,82	46,66	6,71	44,68	0,20	4,14	18,00	15,67	12,94
Riz commun.....	1,16	44,61	6,53	46,62	0,08	0,36	7,40	6,27	15,14
Farine de sarrasin de Vienne.....	1,08	44,27	6,54	46,50	0.07	1,09	6,89	5,84	15,12
Sarrasin de Tartarie.....	1,56	45,42	6,45	46,50	0,11	2,30	9,96	7,94	14,19
Pois de table (tischerbsen).....	4,42	45,12	6,73	37,92	0,14	3,18	28,02	24,41	13,43
Pois des champs.....	4,57	45,33	6,42	38,75	0,14	2,79	29,18	23,49	19,50
Haricots.....	4,47	45,07	6,63	38,73	0,14	4,38	28,54	24,71	13,41
Grandes fèves blanches.....	4,59	45,18	6,80	38,55	0,14	4,01	29,31	24,67	15,80
Lentilles.....	4,77	45,37	6,75	38,28	0,15	2,60	30,46	26,50	13,01
Pommes de terre blanches.....	1,56	43,86	6,00	44,77	0,11	3,61	9,96	2,49	74,95
Id., violettes.....	1,20	43,25	6,31	45,00	0,08	3,36	7,36	2,37	68,94
Carottes.....	1,67	43,34	6,22	43,90	0,12	5,77	10,66	1,48	86,10
Betteraves rouges.....	2,43	40,99	5,72	39,37	0,17	6,43	15,50	2,83	81,61
Betteraves.....	1,81	41,09	5,94	41,06	0,13	5,02	11,56	2,04	82,25
Navets jaunes.....	1,45	45,31	6,61	42,59	0,10	4,01	9,25	1,54	83,28
Navets.....	1,98	43,19	5,68	42,96	0,14	7,02	12,64	1,54	87,78
Oignons.....	1,18	»	»	»	»	8,53	7,53	0,46	93,78

Poids et cendres des enveloppes ou gousses pour 100 *parties des plantes du tableau ci-après.*

NOMS DES GRAINS.	ENVELOPPES séchées à 100°.	CENDRES des enveloppes.	FIBRE ligneuse.
Orge d'hiver commune....	5,40	1,90	5,30
Sarrasin de Tartarie.....	22,67	0,08	22,66
Folle avoine.....	16,66	3,35	16,10
Pois de table.....	7,65	2,47	7,47
Pois des champs communs.	6,11	1,86	6,00
Haricots de table.....	4,01	3,84	3,86
Grosses fèves blanches.....	4,41	7,48	4,09

508. — Sur la xyloïdine considérée comme substance alimentaire; par MM. Bernard et Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 944).

Entraînées sans doute par l'ardeur avec laquelle on s'attachait à mettre en relief toutes les propriétés du coton-poudre, quelques personnes ont pensé, et cela a paru sérieux, que la combinaison nitrique de l'amidon, la xyloïdine, pourrait bien venir se placer à côté des aliments azotés. Il s'est trouvé malheureusement que des souris rendaient intacte la xyloïdine qu'elles avaient mangé. De sorte que si ces animaux digèrent l'amidon, et le fait est douteux, l'amidon, par le fait de sa combinaison avec l'acide nitrique, cesserait de devenir alimentaire.

L'expérience faite sur les granivores serait de quelque intérêt.

509. — Digestion et assimilation des matières albuminoïdes; par M. Mialhe (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 161, et *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 260).

L'auteur continue de produire des conclusions très-péremptoires sur les phénomènes de la digestion. C'est toujours aussi la même absence des détails qui permettraient de répéter ces expériences et d'y introduire un contrôle bien nécessaire. En présence d'une lacune aussi regrettable, nous transcrivons les conclusions de l'auteur sans autre garantie :

« Le suc gastrique se composant de deux agents principaux, acide et ferment, l'acide n'est propre qu'à gonfler, hydrater, préparer les matières;

« Le ferment est unique : la pepsine, la chymosine, la gasterase ne sont qu'un seul et même principe auquel il convient de conserver le nom de pepsine;

« C'est ce ferment, la pepsine, qui opère uniquement la transformation des matières albumineuses, tandis que la diastase fournie par les glandes salivaires, et complétement distincte de la pepsine, opère uniquement la transformation des matières amyloïdes;

« La chymification si bien étudiée et appréciée à sa véritable valeur par les anciens, méconnue et niée par quelques physiologistes modernes, se trouve, par les expériences contenues dans ce mémoire, rétablie dans son rôle de phénomène indispensable à la digestion préparatoire;

« Le produit ultime de la transformation des matières albuminoïdes est l'*abbuminose*, corps qui a déjà été entrevu par quelques auteurs;

« Cet albuminose est comme le glucose seul propre à l'assimilation et à la nutrition;

« Sous l'influence de deux ferments, diastase et pepsine, les animaux peuvent digérer simultanément les aliments féculents et les aliments albumineux; et dans cette double digestion les phénomènes chimico-physiologiques se réduisent à trois temps principaux :

« *Premier temps.* — Désagrégation et hydratation.

« *Deuxième temps.* — Production d'une matière transitoire, chyme pour les aliments albumineux, dextrine pour les aliments amylacés.

« *Troisième temps.* — Transformation de cette matière en deux substances éminemment solubles, transmissibles à travers toute l'économie, propres à l'assimilation et à la nutrition, dont l'une, produit final des matières amyloïdes, est le glucose, et l'autre, produit final des matières albuminoïdes, est l'albuminose.

« La digestion n'est donc pas la simple dissolution des aliments.

« Or, après avoir constaté que la transformation des féculents et des albumineux s'opère par deux ferments spéciaux, la diastase et la pepsine, il est permis de conclure, ainsi que M. Mialhe l'a déjà énoncé dans un précédent mémoire, que la nature, si admirable dans la simplicité et l'uniformité de ses moyens, procède à l'assi-

milation des matières grasses constituant le troisième groupe alimentaire par une réaction semblable, par un ferment spécial, de telle sorte qu'une même loi préside à l'acte en apparence si compliqué de la nutrition..... »

C'est ce que M. Mialhe se propose de démontrer dans un prochain mémoire.

510.—Recherches expérimentales sur la faculté nutritive des fourrages avant et après le fanage; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, t. XVII, p. 291).

Les fourrages consommés en vert sont-ils plus nourrissants que lorsqu'ils ont été fanés? et a-t-on intérêt, comme on le pense généralement dans la pratique, à donner l'herbe fraîche des prairies au lieu du foin sec?

M. Boussingault a obtenu un résultat précisément opposé aux croyances des agronomes. Il est vrai que son expérience n'a porté que sur une seule génisse; mais elle a été conçue et combinée de telle façon que, pour le cas du moins, elle est décisive.

La génisse a été pesée à jeun; elle a reçu une ration de fourrage vert un peu moins forte que celle qu'elle consommait habituellement, afin que la nourriture fût prise en totalité dans les vingt-quatre heures; puis, au moment où la ration verte était placée dans la crèche, on en prenait une autre exactement semblable en poids et en nature, que l'on fanait immédiatement en s'entourant de toutes les précautions convenables pour empêcher la déperdition des parties qui se détachaient de la plante pendant la dessiccation; cette ration fanée était conservée dans un sac portant le n° 1. Le deuxième jour, on agissait de la même manière, réservant encore pour le fanage une quantité de fourrage exactement pareille à celle qui devait être mangée en vert, et cette ration sèche était resserrée sous le n° 2, et ainsi de suite.

La génisse restait au vert pendant dix jours. Le onzième jour on la pesait, et alors commençait l'alimentation au fourrage sec. On livrait successivement à la consommation les foins tenus en réserve dans les sacs n° 1, n° 2, n° 3, etc.; de sorte que, durant les dix autres jours, la génisse prenait précisément la même dose et la même qualité d'aliments qu'elle avait reçue dans les dix jours précédents; il n'y avait d'autre différence, dans les deux régimes, que celle qui provenait de la présence ou de l'absence de l'eau de végé-

tation. A la fin de l'alimentation sèche, l'animal était pesé. On voit que l'expérience totale s'est prolongée pendant vingt jours.

M. Boussingault a renouvelé trois fois cette expérience, et a eu ainsi trois séries de régime au fourrage vert et au fourrage fané.

RÉSUMÉ DES OBSERVATIONS.

PREMIÈRE SÉRIE.

	kilog.
Poids initial de la génisse.....	270
Après le régime vert.....	267
Perte occasionnée par le régime vert.	3
Après le régime du même fourrage fané.....	272
Gain occasionné par le régime sec...	5

DEUXIÈME SÉRIE.

	kilog.
Poids initial de la génisse.....	306
Après le régime vert.....	301
Perte occasionnée par le régime vert.	5
Après le régime du même fourrage fané.....	308
Gain occasionné par le régime sec...	7

TROISIÈME SÉRIE.

	kilog.
Poids initial de la génisse.....	329
Après le régime vert.....	333
Perte occasionnée par le régime vert.	4
Après le régime du même fourrage sec.....	343,5
Gain occasionné par le régime sec...	10,5

Avant de tirer une conclusion, il importait de savoir quelle était l'étendue des variations accidentelles dans le poids de l'animal mis en observation. Plusieurs pesées consécutives, faites chaque jour et à la même heure, ont montré que la plus grande différence atteignait 6 kilogrammes. Ainsi, une différence de cet ordre ne saurait être sûrement attribuée à l'influence de l'alimentation, puisqu'elle est comprise dans la limite des variations de poids accidentels.

511. — De la digestion des boissons alcooliques et de leur rôle dans la nutrition ; par MM. Bouchardat et Sandras (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 98, et *Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 159).

On ne possédait jusqu'ici aucune indication précise sur l'absorption des boissons alcooliques; MM. Bouchardat et Sandras ont cherché à éclaircir cette question soit en faisant prendre à divers animaux des quantités notables d'alcool, soit en examinant, chez quelques individus qui s'étaient livrés à des libations un peu copieuses, le produit de l'exhalation pulmonaire et le sang qu'on leur tirait de la veine.

Les gaz et les vapeurs qui proviennent des expirations ne rendent, chez l'homme, que des quantités insignifiantes d'alcool; le sang n'en a jamais fourni à la distillation les moindres traces, mais on recueille un peu d'acide acétique qui ne paraît pas exister dans l'état normal.

Le sang est le seul liquide qui ait fourni, chez les animaux, quelques parcelles alcooliques : on y retrouve plus facilement l'acide acétique.

MM. Bouchardat et Sandras ajoutent encore, à la fin de leur mémoire, quelques considérations générales que nous reproduisons.

« Les boissons alcooliques ne subissent, dans l'appareil digestif, d'autre altération que d'être étendues par le suc et le mucus-gastrique, la salive et les autres liquides qui peuvent être versés dans l'appareil digestif. »

« L'absorption des boissons alcooliques s'effectue, comme M. Magendie l'avait déjà constaté, par les orifices des veines. C'est particulièrement dans l'estomac que cette absorption a lieu quand les boissons alcooliques sont données soit en grand excès, soit mélangées avec du sucre. Cette absorption peut se continuer dans tout le reste des intestins.

« Les vaisseaux chylifères ne contribuent nullement à l'absorption des boissons alcooliques; après leur ingestion, le chyle peut être très-abondamment recueilli si ces boissons ont été données avec des aliments gras; dans ce cas, le chyle ne renferme aucune trace appréciable d'alcool.

« Les boissons alcooliques introduites dans le torrent de la circulation, l'alcool n'est éliminé par aucun des appareils sécréteurs; une petite proportion est seulement évaporée par les poumons, et

peut être recueillie avec les gaz et les vapeurs qui s'exhalent continuellement par cet organe.

« Si l'alcool est introduit dans l'appareil circulatoire en quantité trop élevée, le sang artériel conserve la coloration propre au sang veineux, l'alcool peut ainsi déterminer tous les accidents de l'asphyxie.

« L'alcool, sous l'influence de l'oxygène incessamment introduit dans l'économie par la respiration, peut être immédiatement converti en eau et en acide carbonique ; mais dans plusieurs observations on a obtenu un produit intermédiaire de sa combustion, de l'*acide acétique*.

« L'alcool et les produits qui en dérivent disparaissent rapidement de l'économie ; lorsqu'il est introduit simultanément avec du glucose ou de la dextrine, sa destruction est plus rapide que celle de ces derniers corps. »

512. — Note sur le transport du phosphate de chaux dans les êtres organisés; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 1018). — **Solubilité du phosphate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique ;** par M. Lassaigne (*ibid.*, t. XXIII, p. 1019).

Nous reproduisons textuellement la note de M. Dumas :

« Le phosphate de chaux est insoluble dans l'eau ; cependant il pénètre dans les plantes et se dépose dans leur tissu.

« Les os qui le contiennent se désagrègent peu à peu sur le sol, et disparaissent bientôt sous l'influence des eaux pluviales.

« J'ai cherché la cause qui produit de tels effets, et j'en ai reconnu deux qui peuvent intervenir : l'une, rarement et avec une faible intensité ; l'autre, partout et avec une intensité remarquable.

« La première réside dans une propriété que le sel ammoniac possède ; il favorise la dissolution du phosphate de chaux. Mais, quoique le sel en dissolve une quantité notable, quoiqu'il existe en petite proportion dans toutes les eaux courantes, cette faible proportion en rend certainement l'action peu considérable sous ce rapport.

« La seconde réside dans l'action de l'acide carbonique. A mon avis, c'est là que se trouve le véritable dissolvant du phosphate de chaux.

« En effet, l'eau chargée d'acide carbonique dissout de grandes quantités de phosphate de chaux, comme l'a vu M. Berzelius, dans

ses belles recherches sur les eaux de Carlsbad. M. Thenard en avait aussi fait la remarque.

« Les alcalis, l'ébullition précipitent ce sel, comme on pouvait s'y attendre, en s'emparant de l'acide carbonique ou en le neutralisant.

« L'action de l'acide carbonique est telle sur le phosphate de chaux, que je ne pouvais mettre en doute l'effet qu'il produirait sur les os eux-mêmes. Des lames d'ivoire, renfermées dans des bouteilles d'eau de seltz, s'y sont ramollies en vingt-quatre heures, tout comme dans l'acide chlorhydrique dilué. L'eau de seltz s'était chargée de tout le phosphate de chaux de ces lames.

« Je suis convaincu, tant l'action est rapide, tant elle est énergique, qu'on tirera partie de cette propriété. Elle fournit la matière animale des os dans un tel état de pureté, et sous une forme tellement favorable à la fabrication de la gélatine ou à son emploi direct comme matière alimentaire, que je ne doute pas qu'on n'en tire, industriellement parlant, quelque profit sous ce double rapport.

« J'appelle l'attention des physiologistes sur cette propriété. Elle explique le transport du phosphate de chaux dans les plantes. Elle nous montre combien il serait intéressant de faire végéter des plantes, en les arrosant avec de l'eau chargée de phosphate de chaux à la faveur de l'acide carbonique.

« Elle explique comment les os se désagrègent et se dissolvent abandonnés sur le sol, sous l'influence prolongée de l'eau des pluies, chargée d'acide carbonique.

« Elle montre comment, dans l'économie animale, les os peuvent se redissoudre par l'action du sang veineux, riche en acide carbonique.

« Elle explique le rôle de l'émail des dents, destiné par le fluorure de calcium qu'il renferme à en protéger la substance osseuse contre l'action de l'acide carbonique, dégagé du poumon et dissous par la salive, qui, d'ailleurs habituellement alcaline, est, par cela même, fort propre à en neutraliser les dangereux effets.

« L'emploi habituel de l'eau de seltz ne serait-il pas de quelque utilité dans les gravelles et les calculs de phosphate de chaux?

« Enfin, n'est-il pas évident que deux corps aussi répandus dans la nature organique, que le sont l'acide carbonique et le phosphate de chaux, doivent réagir l'un sur l'autre dans une foule de circonstances, et donner naissance à des phénomènes de dissolution et de précipitation très-variés? »

M. Lassaigue a cherché à mesurer la solubilité du phosphate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique.

L'eau saturée de gaz carbonique à 10 degrés et à la pression atmosphérique dissolvait environ 75 parties de phosphate pur pour 100000 parties d'eau. La dissolution s'exerçait même sur le sel calcaire des os. M. Lassaigne affirme que de l'eau saturée de bicarbonate de chaux peut dissoudre de petites quantités de phosphate calcaire.

513. — Recherches sur le développement de la substance minérale dans le système osseux du porc; par M. Boussingault (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XVI, p. 486).

En comparant les parties salines que contiennent les pommes de terre aux parties salines renfermées dans le système osseux d'un jeune porc exclusivement nourri de ces tubercules, M. Boussingault a reconnu que les sels contenus dans le squelette du porc devaient provenir aussi en partie de l'eau dans laquelle ses aliments sont délayés.

M. Boussingault a procédé suivant les méthodes simples qu'il emploie. Ainsi il a déterminé :

1° Les sels minéraux contenus dans les os d'un porc nouveau-né;

2° Les sels contenus dans les os de porcs âgés de huit mois et de onze mois et demi, et élevés l'un avec la nourriture normale, l'autre avec un régime exclusif de pommes de terre;

3° Les sels contenus dans les pommes de terre qui leur avaient servi d'aliment exclusif;

4° Les sels contenus dans l'eau où les pommes de terre étaient délayées;

5° Les sels contenus dans les excréments des porcs mis en expérience.

L'acide phosphorique se trouvait en excès dans le régime de pommes de terre; mais la chaux était en déficit.

Ainsi les pommes de terre n'avaient fourni que $98^{gr},0$ de chaux, et les os en avaient fixé 150, ce qui fait une différence de 52 grammes, que les pommes de terre n'avaient pu fournir; si l'on ajoute que les excréments contenaient encore 216 grammes de chaux, on reconnaît que $52 + 216 = 268$ grammes ont dû être pris à l'eau dans laquelle les pommes de terre étaient délayées. Cette quantité d'eau, ingérée

avec l'aliment, avait apporté 179 grammes de chaux, qui, ajoutés aux 98 grammes retenus dans ces os, font 98 + 179 = 277.

On a donc d'une part :

Chaux ingérée par l'aliment, eau et tubercules.....	277,0

Et d'autre part :

Chaux fixée dans les os ou perdue par les excréments.	268,0
Différence.....	9,0

c'est-à-dire que l'assimilation a presque entièrement enlevé à l'eau la dose des sels calcaires qui s'y trouvaient dissous.

Ce travail de M. Boussingault est accompagné de détails analytiques sur les sels contenus dans les os des trois porcs qui ont été mis en expérience.

514. — Expérience entreprise pour déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail ; par M. Boussingault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 949).

On sait avec quelle précision M. Boussingault traite les questions qui intéressent l'économie rurale. Entre les mains de cet habile expérimentateur, la balance appliquée aux produits des récoltes ou des étables fournit des documents aussi précis que dans les analyses délicates du laboratoire.

Six taureaux jeunes, de même âge et à peu près de même poids, furent répartis en deux lots de trois taureaux chacun. Le lot n° 1 consomma 591 kilogrammes de fourrage pendant les quarante-quatre jours d'expérience ; et chaque jour ce lot a reçu 102 grammes de sel ; par tête 34 grammes.

Pendant les quarante-quatre jours, le lot n° 2 a consommé 569 kilogrammes de fourrage, et n'a point reçu de sel.

La pesée des animaux avant et après l'expérience montre que le sel ajouté à la ration du lot n° 1 n'a produit aucun effet appréciable sur l'accroissement du poids vivant, puisque, sous l'influence d'un régime alimentaire exactement semblable,

	kilog.
100 kilogrammes du lot qui a reçu du sel sont devenus..	110,6
100 kilogrammes du lot qui n'a pas reçu de sel.....	111,0

En d'autres termes :

	kilog.	
100 kilogr. de fourrages additionnés de sel ont produit.	7,8	de poids vivant.
100 kilogr. de fourrage non salé ont produit.....	7,9	de poids vivant.

Toutefois, M. Boussingault a constaté que les animaux qui ont reçu chaque jour 34 grammes de sel ont bu davantage, et ont consommé leur ration quotidienne plus vite et avec plus d'appétit que les animaux dont les aliments n'étaient pas assaisonnés.

Enfin, il est arrivé qu'un jour le regain distribué s'étant trouvé de très-mauvaise qualité, il n'a été mangé qu'avec une extrême répugnance par les soixante têtes de bétail renfermées dans l'étable; toutes en ont laissé dans les crèches, tandis que les animaux qui recevaient du sel ont consommé leur ration en totalité. Ce fait est une nouvelle preuve à ajouter à celles que l'on possède déjà sur l'utile intervention du sel, lorsqu'il s'agit de faire consommer des fourrages avariés.

M. Boussingault a déterminé la quantité de sel marin qui préexistait dans le fourrage consommé chaque jour par les animaux qui ont été le sujet de ces observations. Le foin employé provenait des prairies de Dürrenbach, situées dans la vallée de la Sauer. Ce fourrage laisse en moyenne 6 pour 100 de cendres, et, dans ces cendres, l'analyse y a indiqué 4,3 pour 100 de chlorure de sodium. Par conséquent, comme la ration moyenne donnée à chaque tête du lot n° 2 était de $4^{kil},31$, on trouve que, dans cette ration, il entrait 259 grammes de substances minérales, parmi lesquelles il y avait plus de 11 grammes de sel marin, sans tenir compte d'à peu près 1 gramme du même sel qui existe dans les 11 litres d'eau bus chaque jour par les taureaux. Il paraîtrait que ces 12 grammes de chlorure de sodium sont suffisants pour une pièce de bétail du poids de 150 kilogrammes, puisqu'on n'a pas obtenu un développement plus rapide de poids vivant en ajoutant à la ration une dose de sel beaucoup plus forte. On ne se fait pas, en général, une idée exacte des principes salins qui entrent dans la constitution des aliments; ainsi une vache laitière, en consommant par jour 18 kilogrammes du foin dont il vient d'être question, reçoit avec ce fourrage près de 50 grammes de sel marin. M. Boussingault se propose d'examiner, par des travaux sub-

séquents, si cette dose est suffisante, en étudiant l'influence du sel sur la lactation et sur l'engraissement du bétail.

515. — Expériences sur l'action physiologique comparée des chlorure, bromure et iodure de potassium; par MM. Bouchardat et Stuart Cooper (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 757).

A ne considérer que sur l'homme l'action des chlorure, bromure et iodure de potassium donnés à petites doses, on pourrait penser que le chlorure est moins actif que le bromure et l'iodure; l'expérience prouve que c'est le contraire qui est vrai.

De petits poissons, plongés séparément dans des dissolutions contenant 1 gramme pour 1000 d'eau, d'iodure, de bromure et de chlorure de potassium, périssent après dix-sept heures dans la dissolution de chlorure, après trente-cinq heures dans la dissolution de bromure, et vivent plus de huit jours dans la dissolution d'iodure.

Les auteurs ont plongé séparément des grenouilles dans des dissolutions contenant 1 gramme pour 100 de chlorure, de bromure et d'iodure de potassium; elles sont mortes au bout de six heures dans la première dissolution, de dix heures dans la seconde et de quarante-huit heures dans la troisième.

Une poule qui avait ingéré 5 grammes de bromure de potassium, est morte en moins de deux heures; une poule de même force, qui avait pris la même quantité d'iodure, résista vingt-quatre heures.

Quelques expériences faites encore sur des lapins et différents chiens font conclure à MM. Bouchardat et Stuart Cooper que le chlorure de potassium introduit dans le torrent circulatoire tue plus promptement et plus sûrement à poids égal que l'iodure et le bromure.

516. — Note sur l'usage du chlorure de sodium dans l'alimentation; par M. Plouver (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 804).

L'auteur, d'après les expériences qu'il a faites sur lui-même et sur quelques autres individus, se croit fondé à établir que l'usage du sel, mêlé aux aliments en quantité un peu plus grande qu'on n'a coutume de l'employer, est favorable à la digestion et à l'assimilation des matières nutritives; qu'il détermine un accroissement no-

table des forces musculaires, et qu'il peut, jusqu'à un certain point, contre-balancer les effets d'un régime nutritif insuffisant.

Il lui a semblé cependant que, chez les personnes d'un tempérament sanguin, cet usage du sel n'était pas sans inconvénient et tendait à provoquer une congestion cérébrale.

517. — Sur la quantité d'acide carbonique exhalée par l'homme en vingt-quatre heures; par M. Scharling (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 22, et *Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 454).

Cet article est consacré à une très-longue discussion des principales propositions, avancées par M. Liebig, sur la digestion et la respiration.

M. Scharling lui oppose plusieurs résultats, qu'il emprunte particulièrement au régime des équipages à bord des navires, et qui lui ont été fournis par l'amirauté danoise; il invoque également ce que l'on sait de plus précis sur le mode d'alimentation, suivi sous les latitudes les plus opposées, au Mexique, par exemple, et au Groenland. Nous ne suivrons pas l'auteur dans cette discussion, qu'il apprécie, d'ailleurs, très-bien lui-même, en déclarant que l'on ne retire que peu de profit des spéculations de ce genre, lorsqu'on ne peut s'appuyer sur des faits nécessaires.

Mais le travail de M. Scharling contient aussi une partie expérimentale, que nous transcrivons.

Après avoir fait remarquer que jusqu'ici on n'a pas pu évaluer, dans l'exhalation de l'acide carbonique, ce qui revient à la transpiration cutanée, il indique les modifications qu'il a introduites dans un premier appareil pour obtenir cette détermination. « Je pratiquai, dit M. Scharling, dans un couvercle de mon appareil une ouverture de 1 pouce et demi de diamètre, par laquelle j'introduisis un conduit élastique imperméable, se rattachant à un masque de caoutchouc, et le masque fut appliqué aussi hermétiquement que possible sur la tête de la personne qui se trouvait dans la caisse.

« Les personnes dont je me servis dans ces essais étaient ou entièrement nues ou vêtues comme à l'ordinaire. J'obtins, dans l'un ou l'autre cas, les mêmes résultats, et l'on ne peut ainsi être fondé à croire qu'une certaine quantité d'acide carbonique reste dans les habits.

« Ne pouvant, dans ces essais, considérer l'air qui se trouvait dans la caisse comme saturé d'humidité, je desséchai l'air des

tuyaux, au moyen du chlorure de calcium. Voici les résultats de ces essais :

En 1 heure, un homme fait exhale par la peau à peu près.....	0gr,373	de carbone.
Un garçon de 10 ans.....	0, 124	—
Une jeune fille de 10 ans.....	0, 124	—
Une fille de 19 ans.....	0, 272	—

« En déduisant ces quantités de carbone de celles obtenues dans mes premières expériences, et ayant soin, là où il n'a point été fait d'essai entre une et deux heures du matin, de prendre le terme moyen entre l'essai précédent et le suivant. Voici les résultats qu'on obtient :

	CARBONE EXHALÉ EN UNE HEURE.		CARBONE EXHALÉ PAR LA BOUCHE ET LE NEZ.	
	Du corps entier.	Sans passer par la bouche ni le nez.	D'après M. Scharling.	D'après MM. Andral et Gavarret.
	grammes.	grammes.	grammes.	grammes.
Homme de 28 ans....	11,740	0,373	11,367	12,4
Jeune homme de 16 ans.....	11,00	0,181	10,819	10,2
Garçon de 9 ans $\frac{3}{4}$....	6,55	0,124	6,426	5,9
Fille de 19 ans.....	8,316	0,272	8,044	7
Fille de 10 ans.....	6,196	0,124	6,072	6

518. — De la respiration des grenouilles; par M. Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVII, p. 1).

Nous avons déjà donné (*Annuaire de Chimie*, 1846, p. 770) les résultats obtenus par M. Marchand dans l'étude de la respiration de la grenouille. Dans un nouveau mémoire il revient sur son premier travail dont il confirme toutes les données essentielles.

Quelques expériences faites sur l'inanition des grenouilles montrent que la consommation quotidienne d'oxygène baisse à mesure que la diète avance; la diminution progressive du poids est aussi beaucoup moins rapide dans les derniers moments de l'inanition.

M. Marchand se propose de donner suite à ces recherches intéressantes, et d'étudier les mêmes phénomènes sur des animaux à sang chaud.

519. — De l'action de l'oxygène sur les organes de l'homme, et des moyens de diriger convenablement cette action; par M. de Lapasse (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1055).

M. de Lapasse a étudié l'action de l'oxygène sur des oiseaux, sur des mammifères, et enfin sur lui-même; ses expériences l'ont amené aux conclusions suivantes :

1° Un oiseau peut vivre au moins trois jours dans l'oxygène pur; mais il faut que l'expérience soit conduite avec un soin minutieux; il faut constamment conserver une pression atmosphérique d'environ 76 centimètres; il faut aussi défendre l'oiseau, au moyen d'un appareil absorbant, contre ses propres émanations; il faut enfin que le gaz ne lui arrive pas complétement sec.

2° Un oiseau et un mammifère (cobaye) peuvent vivre en parfaite santé dans une cloche d'où l'on aura, par degrés, chassé l'air au moyen d'un courant d'oxygène; mais il est nécessaire d'absorber au fond de la cloche l'acide carbonique qui se dégage en grande abondance, et il est indispensable que le courant du gaz pur soit maintenu à une certaine intensité et toujours égal, faute de quoi l'animal témoigne du malaise et ne reprend son énergie que lorsqu'on lui rend un rapide courant d'oxygène.

3° Enfin, M. de Lapasse a expérimenté sur lui-même; l'expérience n'a jamais été parfaitement concluante, parce que, faute d'un appareil convenable, il a dû se borner à aspirer d'assez grandes quantités d'oxygène. Dans certains cas, ces fortes aspirations ne lui ont fait aucun mal; mais quelquefois elle lui ont produit une irritation marquée des bronches.

520. — Sur la permanence de l'antimoine dans les organes vivants; par M. E. Millon (*Revue scientifique et industrielle*, t. XXVI, p. 36).

« En étudiant l'élimination de l'antimoine administré aux malades sous forme d'émétique, nous avons eu, M. Laveran et moi, l'occasion de signaler le séjour persistant du métal dans les organes et sa sortie du corps après un temps assez long.

« Cette première observation permettait d'attribuer à l'économie la faculté de retenir certains principes étrangers à la composition des organes au delà de toutes les limites de temps connues jusqu'ici : il devenait nécessaire de suivre et d'examiner davantage ces limites.

« La médecine légale s'y trouvait fortement intéressée. La pathologie n'y est pas indifférente non plus ; elle constate chaque jour le retentissement prolongé de l'intoxication ; elle doit enregistrer avec une égale curiosité les faits qui établissent en toute évidence qu'une petite quantité métallique s'installe au milieu de nos tissus, y demeure peut-être en permanence, et se transmet, comme on le verra, de la femelle aux petits.

« Pour observer le séjour de l'antimoine dans les conditions nouvelles que j'indique, les cas pathologiques ne suffisaient plus. L'émétique a donc été administré à des chiens. Six chiens ont été logés et nourris de manière à supporter une assez longue captivité. Leurs aliments quotidiens recevaient une addition de quelques grains d'émétique.

« Cette première administration de l'antimoine a servi : 1° à comparer la valeur des différentes méthodes proposées pour la recherche de l'antimoine qui a pénétré dans les tissus ; 2° à établir la distribution du métal dans les différents organes où il s'est introduit ; 3° à constater sa permanence dans des limites de temps modérément prolongées, mais suffisantes pour autoriser une nouvelle expérience dans laquelle il devenait nécessaire de nourrir six autres chiens pendant plusieurs mois.

« Les chiens qu'on sacrifie pendant la première semaine de l'administration retiennent de l'antimoine dans le foie, le cœur, la chair musculaire, les membranes intestinales et les poumons. Le cerveau, les os et la graisse sont exempts de toute pénétration métallique. Au bout de quinze, vingt et vingt-cinq jours, la distribution du métal est la même et sa quantité ne diminue pas très-sensiblement. Il faut ajouter que, dans ces premiers temps de l'inoculation antimoniale, la proportion qu'absorbe le foie est comparativement énorme ; 600 grammes des différents tissus où l'antimoine se retrouve fournissent à peine autant de taches que 100 grammes de foie.

« Ces premiers résultats m'autorisaient pleinement à reprendre l'expérience sur six autres chiens, et à les entretenir pendant plusieurs mois.

« Mais avant d'entrer dans les détails de la nouvelle expérience qui m'ont paru assez intéressants pour être tous relatés, je décrirai la méthode à laquelle je me suis arrêté pour découvrir l'antimoine fixé dans les tissus.

« Cette méthode repose sur l'emploi de l'acide hydrochlorique et

du chlorate de potasse ; en les faisant agir successivement, on parvient à désagréger presque entièrement les matières organiques. On précipite l'antimoine sur une lame mince d'étain ; on redissout les deux métaux et on en porte la dissolution dons un appareil de Marsh.

« Voici, d'ailleurs, la description minutieuse de la manière d'opérer :

« On pèse de 50 à 200 grammes du tissu à détruire, foie, intestins ou chair musculaire ; on le divise à l'état frais, on l'introduit dans un ballon de verre de 1 litre, puis on ajoute de l'acide hydrochlorique pur et fumant jusqu'à ce qu'on en ait pris, en poids, la moitié de la matière organique. On abandonne le mélange sur un bain de sable chaud, qui ne doit pas néanmoins mettre l'acide en ébullition. Après cinq ou six heures de digestion, on chauffe davantage, et dès que le liquide bout, on y fait tomber du chlorate de potasse par petites pincées. On ajoute ainsi de 15 à 16 grammes de chlorate par 100 grammes de matière ; cette addition, qui se fait en agitant le ballon, doit durer quinze minutes environ.

« Dès qu'elle est terminée, on filtre la liqueur bouillante ; le filtre retient une matière jaune ou brune, résinoïde, insoluble, variable suivant la nature des tissus. On lave le filtre et le produit insoluble avec un peu d'eau distillée ; puis on plonge une lame d'étain dans la liqueur filtrée, qui est limpide et souvent incolore. Si l'antimoine est abondant, l'étain noircit fortement. Dans le cas contraire, il se ternit à peine et se recouvre de quelques points noirs. Quoi qu'il en soit, après un séjour de vingt-quatre heures dans la liqueur acide, on sépare l'étain qui trempait, on l'introduit dans un petit flacon, et on l'arrose avec une quantité d'acide hydrochlorique suffisante pour le dissoudre à froid, après quelques heures de contact. Si quelques parcelles noirâtres demeurent indissoutes, on décante, et à l'aide de quelques gouttes d'acide nitrique, on en opère la dissolution : on les mêle ensuite à la masse dissoute. La solution hydrochlorique est enfin portée dans l'appareil de Marsh.

« La quantité d'étain dissous ne doit pas être trop forte, mais on peut la réduire autant qu'on veut par des précipitations successives sur des lames d'étain de peu de surface (1).

(1) Cette méthode se rapproche de celle qui a été proposée par MM. Fresenius et Babo pour retrouver toute espèce de poison métallique ; mais je ne suis point arrivé à un résultat aussi général dans l'emploi du chlorate de

« Je passe maintenant aux six chiens destinés à être nourris pendant plusieurs mois, après l'ingestion de l'émétique.

« Le 8 janvier, ces animaux ont été mis à un régime qui consistait en pain et en débris de viande. Leur ration était arrosée chaque jour avec une dissolution d'émétique. Chaque chien devait, en raison de la dose commune, recevoir pour sa part 4 décigrammes de tartre stibié par jour.

« Dans le commencement, les chiens témoignèrent un vif appétit qui s'était visiblement accru par la présence du nouveau condiment; mais bientôt on eut lieu d'observer sur eux des effets inverses : leur voracité fit place à un dégoût prononcé, et le 14 janvier deux chiens refusèrent leurs aliments. La proportion d'antimoine fut diminuée de moitié; mais le 18 janvier, l'émétique dut être supprimé. Les chiens ne touchaient plus à leur nourriture, et tous étaient déjà d'une maigreur très-marquée.

« Ainsi, ce régime antimonial, qui dura dix jours, fournit à chaque chien environ 3 grammes d'émétique.

« Lorsque les aliments stibiés eurent été remplacés par des aliments ordinaires, quatre chiens se remirent à manger et reprirent peu à peu leur premier état. Mais il y en eut deux qui ne purent résister aux effets de l'intoxication métallique; ils tombèrent dans une inappétence complète, arrivèrent à une consomption extrême, et le 3 février l'un d'eux mourut. Tout le corps était réduit au dernier degré d'amaigrissement; les organes ne dénotaient aucune altération bien apparente; le foie seul, devenu friable, était remarquable par son volume. Il fut pesé et comparé au poids total du corps. On trouva le rapport de 1 : 12.

« Comme cette relation m'a paru intéressante à noter, je dirai de suite que, sur d'autres chiens bien portants, on a trouvé entre le foie et la masse du corps les rapports suivants :

1 : 32,
1 : 40,
1 : 24.

« Quant à la dissémination de l'antimoine dans les tissus de ce premier chien, elle était générale, mais sans aucune élection pour

potasse et de l'acide hydrochlorique. J'ai tenté à plusieurs reprises de l'appliquer à la recherche de l'arsenic, mais les résultats que j'ai obtenus dans ce dernier cas ne m'ont pas satisfait.

tel ou tel organe : le foie, la chair musculaire, les membranes intestinales, le poumon, le cerveau, tout était également envahi. L'animal avait succombé à une sorte de diathèse antimoniale.

« Le second chien résista quelques jours de plus, mais le 10 février il mourut. Durant les derniers jours, il fut pris d'un tremblement nerveux continuel; les membres postérieurs étaient aussi atteints d'une manière particulière : ils manquaient tout à coup dans la marche, et à tout moment l'animal s'arrêtait brusquement. Les organes ne présentèrent encore aucune altération bien saillante. Le foie, comme précédemment, friable et volumineux, était avec la masse du corps dans le rapport de 1 à 10.

« L'antimoine était aussi répandu partout, mais le cerveau en avait condensé une quantité comparativement plus forte que celle des autres organes.

« L'observation fut alors restreinte aux quatre chiens qui survivaient. Au bout d'une vingtaine de jours, ils furent rétablis. Leur appétit et leur vivacité habituelle reparurent. L'un d'eux se sauva et fut ainsi soustrait à tout examen ultérieur ; un autre mourut subitement ; son autopsie fit reconnaître que la mort devait être attribuée à un lombric énorme qui avait sans doute perforé l'intestin pour passer dans la cavité péritonéale, où il fut retrouvé. La recherche de l'antimoine permit de constater dans ce dernier cas une distribution toute particulière. Le métal existait en proportion notable dans le foie et dans la graisse, mais il s'était surtout accumulé dans les os. Il faut noter avec soin que ce chien succombait à un véritable accident, six semaines après toute ingestion antimoniale, et qu'il avait déjà engraissé beaucoup. L'antimoine s'était, par conséquent, logé dans les organes où son séjour est compatible avec l'exercice régulier de toutes les fonctions. Cette remarque acquiert une valeur toute particulière, si l'on tient compte d'une distribution tout à fait analogue chez les deux chiens qui ont pu être conservés et qui ont été sacrifiés, l'un après trois mois et demi, l'autre après quatre mois révolus. Je dois déclarer de suite que le métal y fut retrouvé dans une proportion sensiblement aussi forte que chez les animaux qui avaient succombé à l'époque la plus rapprochée de l'administration de l'émétique.

« Le chien tué trois mois et demi après qu'on eut cessé toute administration stibiée avait surtout condensé l'antimoine dans la graisse. Le foie en contenait ainsi que les os et tous les autres tis-

sus, mais 50 grammes de graisse en ont fourni autant que 500 gr. des autres tissus réunis.

« Le rapport du foie à la masse était redevenu, comme dans l'état normal, de 1 à 27.

« Chez le chien qui, depuis quatre mois entiers, n'avait plus pris d'émétique, le métal s'était accumulé dans les os; le foie en contenait aussi beaucoup; tous les autres tissus n'en ont donné que fort peu. 100 grammes d'os ont fourni assez de métal pour recouvrir de taches métalliques parfaites la surface de trois godets de porcelaine de 10 centimètres de diamètre. Le foie avait repris un volume relatif de 1 : 24.

« Je terminerai l'exposition de ces faits, qui attestent si hautement la permanence de l'antimoine dans les tissus vivants, en mentionnant une jeune chienne qui prit de l'émétique durant cinq jours, quinze jours environ avant de faire ses petits. Ceux-ci vinrent à terme et furent sacrifiés, ainsi que la chienne; le foie des petits chiens contenait une quantité notable d'antimoine (1).

« Les conclusions qu'il faut tirer des expériences qui précèdent me semblent faciles à déduire.

« Les unes apportent à certaines questions de médecine légale des éléments nouveaux dont la valeur sera vivement sentie; les autres sont plutôt du domaine de la pathologie.

« Bien que l'antimoine semble s'organiser, on ne saurait affirmer encore qu'il se fixe à jamais dans nos tissus; il ne faut pas non plus déclarer d'avance que les faits de permanence qui se sont révélés dans l'administration de l'émétique s'étendront à d'autres poisons métalliques. Attendons l'expérience. Mais pour affirmer qu'un métal provient d'une ingestion récente, pour préciser son origine et fixer le moment de son introduction dans l'économie, il faut attendre aussi; il faut se remettre à l'œuvre et varier l'expérience.

« Quant à la distribution organique de l'antimoine, j'ai été frappé

(1) Chez la chienne, le rapport du foie au corps était 1 : 17; chez les petits, au nombre de cinq, le rapport était :

1 : 20,
1 : 24,
1 : 20,
1 : 17,
1 : 20.

de ses rapports avec les résultats physiologiques qui ont été notés précédemment.

« L'antimoine pénètre-t-il simultanément dans tous les organes essentiels, les poumons, le cerveau, les parois intestinales : l'animal succombe à l'intoxication, et semble mourir partout à la fois, en réduisant ses tissus au dernier degré de l'émaciation.

« L'antimoine a-t-il été condensé dans le cerveau : même atteinte à la vie générale, mais la mort frappe au milieu d'un cortége de symptômes nerveux qui indiquent le siége principal du poison.

« Que le métal, au contraire, arrive à des organes moins sensibles, ou d'une sympathie moins générale, à des tissus qui vivent lentement et tacitement, au système cellulaire ou osseux, et les effets du poison s'effaceront ; on pourra croire à son élimination ou à son absence.

« Cette page nouvelle de l'intoxication antimoniale ne fait-elle pas soupçonner des conditions analogues dans les maladies saturnines ? Serait-ce par une localisation spéciale que des organisations privilégiées échappent aux efforts toxiques du plomb ? Et la concentration des signes morbides sur l'abdomen, sur le système nerveux ou sur les membres, n'indique-t-elle pas que le plomb occupe alors des régions correspondantes ?

« C'est une voie de rapprochements nombreux qui s'ouvre pour toutes les affections où la présence de principes nuisibles, étrangers à l'économie normale, se soupçonne aujourd'hui plutôt qu'elle ne se démontre.

« Le développement énorme du foie, à la suite de l'administration de l'émétique, est aussi un fait qui ne saurait passer inaperçu. La percussion des organes est aujourd'hui pratiquée par des mains si habiles, qu'on ne peut tarder à savoir si l'administration fréquente de l'antimoine coïncide aussi, chez l'homme, avec un développement rapide du foie (1). »

521. — Recherches de l'arsenic dans les os ; par MM. Schnedermann et Knop (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXVI, p. 471).

Cette note consigne un résultat négatif. On travaille dans le Harz

(1) Certains éleveurs d'oies de Strasbourg achètent mystérieusement du sulfure d'antimoine : auraient-ils reconnu les premiers l'influence des préparations antimoniales sur le développement du foie, qu'ils savent rendre si rapide chez les oies destinées à la confection de leurs pâtés ? La permanence de

à la mine d'argent du mont Saint-André plusieurs minerais arsenifères, et la quantité d'acide arsénieux qui se volatilise dans ces manipulations est assez considérable pour que certains animaux en soient incommodés ; les os d'un porc qui séjournait là depuis neuf mois n'ont fourni aucune trace d'arsenic.

522. — Observations sur un nouvel antidote de l'acide prussique, proposé par le docteur Smith ; par M. Larocque (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 257). — **Antidote des poisons métalliques et des cyanures ;** par M. Duflos (*Archiv der Pharmacie*, t. XCV, p. 176).

Le docteur Smith a proposé un mélange de protoxyde et de sesquioxyde de fer avec un carbonate alcalin; il assurait qu'en faisant avaler à un chien trente gouttes d'acide prussique anhydre et en lui administrant le contre-poison, une minute après il pouvait être rappelé à la vie.

M. Larocque a recherché, par des expériences, quelle confiance il fallait accorder à une pareille assertion. Il a reconnu que M. Smith avait dû employer un acide impur ou altéré; la mort est prompte avec les proportions qu'il indique, lors même que l'acide est étendu de son volume d'eau. Mais dans l'empoisonnement par l'acide prussique médicinal, à la dose de 1 gramme à 1gr,5, le contre-poison est d'une efficacité réelle.

M. Larocque donne cette formule qu'il préfère :

	grammes.
Sucre	60
Sulfate ferreux	55
Sulfate ferrique	90
Eau	250
Carbonate de soude cristallisé	560

On conserve dans des vases fermés.

M. Mialhe avait proposé l'emploi du sulfure de fer hydraté pour combattre les empoisonnements métalliques ; M. Duflos, considérant qu'il était inefficace contre le cyanure de mercure, a recherché un antidote propre à combattre en même temps l'empoisonnement par toutes les préparations métalliques ou cyaniques; il assure qu'il a

l'antimoine serait ainsi une découverte dont les honneurs reviendraient en partie à la gastronomie.

atteint ce but en se servant d'un mélange de sulfure de fer hydraté, de protoxyde de fer et de magnésie tenus en suspension dans l'eau. Ce mélange convient également dans l'empoisonnement par l'acide prussique.

Voici comment M. Duflos indique de préparer le contre-poison qu'il propose :

3 onces d'ammoniaque liquide pesant 0,970 sont saturées d'hydrogène sulfuré ; le sulfhydrate d'ammoniaque qu'on en obtint fut étendu de 3 livres d'eau distillée, et introduit dans une bouteille fermant bien ; on y ajoute, en agitant, une solution de 2 onces et demie de protosulfate de fer cristallisé, dans 16 onces d'eau. La bouteille est alors complétement remplie d'eau, hermétiquement bouchée et abandonnée au repos. Il se fait un dépôt. Le liquide qui le surnage est décanté avec un siphon ; on y verse de nouveau de l'eau, et on laisse encore déposer ; on réitère ainsi les lavages. D'un autre côté, on dissout 2 onces de protosulfate de fer dans 1 livre d'eau, on verse la solution dans un vase bien clos, on y ajoute 1 once de magnésie calcinée, pulvérisée et suspendue dans l'eau ; on agite le tout, on remplit la bouteille, on la ferme et on laisse déposer. Les deux dépôts sont alors introduits dans un même vase, et l'on a soin de prévenir l'accès de l'air.

523. — Note sur l'emploi de la magnésie dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux ; par M. Bussy (*Journal de Pharmacie et de Chimie*, t. X, p. 81).

La magnésie a la propriété, lorsqu'on la mélange en quantité suffisante avec une dissolution d'acide arsénieux, de former avec ce dernier une combinaison basique insoluble dans l'eau froide et dans l'eau bouillante. Cette combinaison est d'autant plus rapide que la magnésie contient moins de carbonate et qu'elle a été moins fortement chauffée pendant sa préparation.

M. Bussy s'est fondé sur ces données pour employer la magnésie comme contre-poison de l'acide arsénieux. Nous transcrivons tous les détails qu'il a donnés sur un contre-poison aussi précieux, dont les bons effets ont déjà été constatés dans un cas d'empoisonnement rappelé par M. Lepage.

« On peut obtenir facilement la magnésie dans un état convenable par le procédé suivant : On place le carbonate de magnésie (magnésie blanche du commerce) dans un creuset de terre qui ne doit en

être rempli qu'à moitié; le creuset est chauffé de manière que le fond seulement atteigne la température du rouge sombre; on agite le carbonate continuellement avec une spatule en fer pendant la calcination; l'eau et l'acide carbonique qui se dégagent déterminent dans la masse une sorte d'ébullition qui projette quelquefois une portion de magnésie à l'extérieur du creuset. Quand ce dégagement a cessé, on essaye la magnésie par l'acide hydrochlorique, elle ne doit plus retenir d'acide carbonique. Toutefois, la magnésie qui renfermerait encore un peu d'acide carbonique serait préférable à celle qui serait restée longtemps exposée à une trop forte température.

« Lorsque la magnésie n'a été que faiblement calcinée, elle s'hydrate promptement et avec facilité, elle forme avec l'eau à la température ordinaire une gelée consistante comme le fait l'albumine. 2 grammes de magnésie suffisent pour donner à 50 grammes d'eau et plus cette consistance gélatineuse.

« Cette même quantité de magnésie délayée dans 1 décilitre d'eau peut absorber 0^{gr}, 1 d'acide arsénieux, dissous également dans 1 décilitre d'eau de telle façon que, après avoir agité le mélange un instant et filtré la liqueur, elle ne précipite plus par l'hydrogène sulfuré.

« Il faut éviter d'employer la magnésie trop fortement calcinée, son effet est presque nul. On la reconnaît facilement aux caractères suivants : sa densité est plus grande que celle de la précédente; sa cohésion est plus considérable; au lieu de s'hydrater et de faire pâte avec l'eau, elle gagne le fond du liquide et forme un dépôt pulvérulent qui peut rester plusieurs mois en contact avec l'eau sans s'hydrater. Mise en contact avec une dissolution d'acide arsénieux, elle ne l'absorbe qu'avec une extrême lenteur.

« La magnésie expédiée d'Angleterre sous le nom de magnésie de Henry présente particulièrement ces inconvénients; il en est à peu près de même de la magnésie française que l'on vend sous la même dénomination et qui est également une magnésie très-fortement calcinée.

« La magnésie que l'on trouve habituellement dans les pharmacies est en général trop fortement et très-inégalement calcinée, de sorte que quelques portions qui ont échappé à l'action de la chaleur font encore effervescence par les acides, tandis que d'autres ont acquis trop de cohésion par l'application d'une forte chaleur. Il faut en-

viron 2 parties de cette magnésie commune pour produire l'effet d'une magnésie bien préparée.

« Quant au carbonate de magnésie, il n'a pas d'action sensible sous le point de vue de l'absorption de l'acide arsénieux.

« La magnésie récemment précipitée absorbe avec plus de rapidité que la magnésie calcinée; il faut avoir soin quand on l'emploie de la délayer exactement avec l'eau comme on ferait pour la magnésie calcinée, de manière à en former un liquide aussi homogène que possible.

« Cette préparation de la magnésie par la voie humide, sans être longue ni difficile, entraîne encore quelques délais, et par cette raison l'on donnera toujours la préférence à la magnésie calcinée, qu'on prépare si facilement et qu'on peut conserver indéfiniment. Cependant comme on pourrait se trouver dans la nécessité d'administrer la magnésie hydratée, voici le résultat de quelques expériences qui éviteront aux pharmaciens des tâtonnements et des hésitations si funestes lorsque la promptitude des secours est la première et la plus importante condition de leur succès.

« 10 grammes de sulfate de magnésie dissous dans 250 grammes d'eau décomposés par 5 grammes de pierre à cautère dissoute dans 100 grammes d'eau, fournissent un liquide qui contient encore un excès de sulfate de magnésie et d'où la potasse caustique précipite une certaine quantité de magnésie, et donnent un précipité qui, exprimé dans un linge et délayé dans l'eau sans avoir été lavé, absorbe immédiatement 0^{gr}, 1 d'acide arsénieux dissous dans 1 décilitre d'eau. M. Bussy fait observer que cette proportion d'acide arsénieux n'est pas, à beaucoup près, la limite de ce que peut absorber la magnésie. Toutefois, ainsi qu'il l'a dit plus haut, l'emploi de la magnésie calcinée bien préparée, lui paraît tout aussi sûr et plus facile que celui de l'hydrate de magnésie. »

ADDITIONS.

524. — Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique; par M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIII, p. 774).

Lorsque l'hydrogène sulfuré amené au contact des corps poreux rencontre en même temps l'oxygène humide, il ne se fait pas, comme on pourrait le croire, de l'eau et du soufre, mais bien de l'acide

sulfurique. Cette oxydation du soufre se réalise dans les salles où se prennent les bains sulfureux d'Aix en Savoie; les rideaux de toile qui dans les piscines servent à isoler les malades, s'imprègnent très-rapidement d'acide sulfurique libre, et la toile est fortement altérée si on la conserve sans la laver.

On peut reproduire artificiellement le même mode d'altération, en dirigeant sur des bourres de toile de lin ou de coton, un mélange d'air humide et d'hydrogène sulfuré; il convient néanmoins d'élever température à 40 degrés et mieux encore à 90 degrés.

525. — Note sur la préparation de l'acide chlorique; par M. Boettger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LVII, p. 138).

On dissout 7 parties de carbonate de soude cristallisé avec 7,5 parties d'acide tartrique, dans 24 parties d'eau. Dans cette dissolution bouillante de tartrate de soude, on ajoute une dissolution également bouillante de 6 parties de chlorate de potasse dans 16 parties d'eau. Il se fait, par le mélange, du bitartrate de potasse qu'on laisse déposer par un entier refroidissement, et du chlorate de soude qui demeure en solution. On filtre cette liqueur, et l'on y ajoute une solution faite avec 6 parties d'acide oxalique et 18 parties d'eau. L'on agite le tout et on le place ensuite dans un mélange réfrigérant, qui détermine la précipitation complète de l'oxalate de soude.

L'acide chlorique mis en liberté doit être saturé par du carbonate de baryte. Le chlorate barytique est purifié par cristallisation, et décomposé ensuite par l'acide sulfurique.

526. — Note sur l'éther citrique du méthylène; par M. Saint-Évre (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXI, p. 1441).

En dissolvant à chaud l'acide citrique dans l'esprit de bois, et y faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide hydrochlorique sec, puis chauffant légèrement pour se débarrasser de l'alcool méthylique en excès et de son éther chlorhydrique, on voit passer, à la température de 90 degrés, un liquide légèrement coloré en jaune. Abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, il laisse déposer des cristaux prismatiques dont quelques-uns atteignent 3 à 4 centimètres de longueur, et qui se présentent souvent sous forme

d'étoiles. Ces cristaux comprimés dans des doubles de papier buvard et séchés dans le vide, ont donné à l'analyse :

$$C^{12}H^{5}O^{11}, 3(C^{2}H^{3}O).$$

L'analyse de l'eau mère qui baigne ces cristaux a fourni des résultats différents. Ils présenteraient quelque intérêt en ce qu'ils paraissent correspondre à un éther très-basique, dans lequel le troisième équivalent d'oxyde méthylique serait remplacé par 1 équivalent d'eau. On a en effet pour formule :

$$C^{12}H^{5}O^{11}, HO, 2(C^{2}H^{3}O).$$

FIN.

TABLE DES AUTEURS

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

ABICH. Des lacs salins du plateau de l'Araxe et de leurs dépôts. Page. 294
ALGER. Notice minéralogique 224
ALLAN (James). Nouveau sel de zinc 87
ANDERSON. Sur la picoline ; nouvelle base 530
ANTHON. Note sur la falsification de l'acide sulfurique fumant de Nordhausen, par les acides nitrique et nitreux 18
— Combinaison de l'acide sulfurique avec le bioxyde d'azote ..... *ibid.*
— Combinaison de la chaux avec l'acide sulfureux et le bioxyde d'azote 20
— Formation et préparation de l'hyposulfite de soude 72
— Solubilité comparative du sulfate de chaux dans l'eau distillée et dans l'eau chargée de sel marin 77
— Solution du sulfate de plomb dans l'acide sulfurique 114
ARPPE. Note sur l'essence de monarda 518
AUBERGIER. Faits pour servir à l'histoire de l'opium 592
AVÉROS. Remarques sur le coton poudre 454
BARRAL. Mémoire sur la précipitation de l'or à l'état métallique 145
— Note sur le pourpre de Cassius 149
— Mémoire sur le tabac 583
BARRESWIL. Sur l'existence d'un nouvel oxacide de l'azote, et sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique 19
— Sur les anomalies apparentes que présente la distillation du mercure 114
BARRESWIL et BERNARD. Sur la xyloïdine considérée comme substance alimentaire 774
BAUDRIMONT. Recherches sur l'eau régale et sur un produit particulier auquel elle doit ses principales propriétés 24
BAUMHAUER. Analyse de pierres météoriques tombées dans la province d'Utrecht le 2 juin 1843 215
BECKER. Remarques sur le coton poudre 454
BECQUEREL et RODIER. Nouvelles recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie 742
BEETZ. Passivité du fer 88

BENCE JONES. Sur la présence des phosphates dans l'urine pathologique..... Page 705
BENSCH. Acide urique extrait du guano..... 361
— Purification de l'acide hippurique..... 661
BERLIN. Équivalent du chrome..... 5
BERNARD DE VILLEFRANCHE. Des différences que présentent les phénomènes de la digestion et de la nutrition chez les animaux herbivores et carnivores..... 771
BERNARD et BARRESWIL. Sur la xyloïdine considérée comme substance alimentaire..... 774
BERNAYS. Iodure double de plomb et de potassium..... 113
— Sur l'huile essentielle du cresson des capucins..... 524
BERTHEMOT. Examen chimique du produit blanchâtre qui recouvre les fruits..... 586
BERTHET. Moyen de doser les iodures de potassium du commerce.... 170
BERZELIUS. Observation sur le mode de combinaison des substances organiques..... 316
— Fermentation par les corps poreux..... 614
BIBRA (de). Analyse de l'eau minérale de Hassfurt..... 304
— Décomposition des os par la carie..... 747
— Chair musculaire desséchée provenant d'anciens tombeaux péruviens..... 760
BINEAU. Sur les biformiates de potasse et de soude..... 396
BLANCHET. Eau purgative de Montmirail, près Vacqueiras (Vaucluse). 299
BLEIBTREU. Recherches sur la coumarine..... 556
BLEY. Examen chimique de diverses bières..... 617
— Analyse d'un calcul urinaire..... 704
— Analyse chimique d'un calcul..... *ibid.*
— Analyse de la sérosité d'une hydrocèle..... 753
BOBIERRE. Réclamation au sujet du mémoire de M. Sucquet, sur l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie..... 765
BOEHME. Analyse du rubis artificiel de Venise (verre de rubis; rubinglas). 201
BOETTGER. Action de l'acide hydrochlorique sur le chlorate de potasse. 24
— Phénomène de combustion dans la décomposition du nitrate de potasse par le soufre ou le charbon..... 72
— Production du fer pur sous forme cohérente, par précipitation.... 88
— Amalgamation du fer en barre, de l'acier et de la fonte..... 89
— Méthode pour retrouver l'or des solutions d'or et de cyanure de potassium qui ont servi dans la galvanoplastie..... 192
— Réduction de l'acide chromique par le gaz ammoniac et la vapeur alcoolique..... 362
— Remarques sur l'incandescence continue des fils métalliques dans la vapeur d'alcool..... *ibid.*
— Dissolution du caoutchouc..... 510
— Note sur la préparation de l'acide chlorique..... 798
BOETTGER et WILL. Acide styphnique, nouveau corps de la série picrique..... 426

Boissenot. Observations sur la nature des eaux de condensation provenant de l'évaporation du jus de betteraves dans le vide... Page 501
Bolley. Préparation de l'acide chromique 93
Bonjean. Examen chimique des dorures noircies par la foudre..... 149
— Remarques sur le coton poudre..... 454
Bonnet. Sur les globules du sang..... 734
Bouchardat. Études sur les principaux cépages de la basse Bourgogne..... 615
— Observations hygiéniques sur les boissons alcooliques et les principaux vins de la ville de Paris..... *ibid.*
— Sur l'absorption des substances minérales par les racines..... 656
— De l'influence du sol relativement à l'action des poisons sur les plantes..... 659
Bouchardat et Sandras. De la digestion des boissons alcooliques et de leur rôle dans la nutrition..... 778
Bouchardat et Stuart Cooper. Expériences sur l'action physiologique comparée du chlorure, bromure et iodure de potassium..... 784
Bouis (Jules). Nouveau gisement de sulfate de magnésie..... 253
Bouquet et Ebelmen. Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux..... 376
Boussingault. Recherches sur le développement successif de la matière végétale dans la culture du froment..... 659
— Expériences statiques sur la digestion..... 767
— Recherches expérimentales sur la faculté nutritive des fourrages avant et après le fanage..... 776
— Recherches sur le développement de la substance minérale dans le système osseux du porc..... 781
— Expérience entreprise pour déterminer l'influence que le sel, ajouté à la ration, exerce sur le développement du bétail..... 782
Boutan et Lidange. Eau minérale de Lavardens (Gers)..... 301
Boutigny. Note sur l'état sphéroïdal et sur son application à l'analyse des taches produites par l'appareil de Marsh..... 166
Braconnot. De l'action délétère produite sur la végétation par les acides très-étendus et par l'urine très-diluée..... 657
— Examen des matières produites par un ulcère de l'orme, suivi d'observations sur les mucilages d'orme, de tilleul et de graines de lin. 592
— Sur des taches de sang lavées 740
— Analyse des limaces..... 756
Breithaupt. Loxoclas (*felsites loxoclasius*), nouvelle espèce du genre felsite..... 224
— Felsite de Marienberg..... 225
— Nouveaux minéraux..... 289
Breithaupt et Plattner. Castor et Pollux (nouveaux minéraux).... 227
Brunner. Méthode pour déterminer l'acide carbonique des combinaisons salines..... 156
— Outremer naturel et artificiel..... 204
Buchner fils. Note sur la quantité de brome renfermée dans les eaux

mères des salines de Kreuznach..... Page 293
— Eau potable de Munich..... 297
— Recherches chimiques sur les eaux minérales renfermant de l'iode de Wildegg, en Suisse..... 307
BUCHNER fils et SANDROCK. Sur la décomposition des iodures d'antimoine et d'arsenic par l'eau..... 107
BUIJS-BALLOT. Rapports des formes cristallines des minéraux avec leur composition..... 209
BUSSY. Note sur l'emploi de la magnésie dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux..... 795
CAHOURS (Auguste). De l'action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques..... 317
— Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle..... 363
— Recherches sur de nouvelles combinaisons sulfurées du méthyle.. 397
— Recherches sur les éthers méthyliques perchlorés..... 399
CAILLIOT (Amédée). De l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine..... 513
— Acide térébique..... 516
CALLOUD. Analyse des eaux minérales de SERMAIZE..... 298
— De l'action du ferrocyanure de potassium sur le tartrate et le citrate de fer, et de l'acide tartrique, simultanément avec l'ammoniaque, sur le bleu de Prusse..... 337
CALVERT. Sur de nouvelles combinaisons de plomb..... 108
— Note sur la fermentation visqueuse de la bière..... 616
CASASECA. Détermination instantanée du cuivre dans les analyses quantitatives des dissolutions cuivriques pures..... 184
CASORIA (Philippo). Moyen d'obtenir l'alcool anhydre..... 363
CHANCEL. Recherches de chimie organique..... 500
CHANCOURTOIS (de). Sur la nature des eaux du lac de Van et du natron que l'on en retire..... 296
CHATIN. Présence du cuivre et de l'arsenic dans une source ferrugineuse du parc de Versailles..... 293
CHEVANDIER. Sur les quantités d'eau contenues dans les bois de chauffage..... 653
CHEVREUL. Recherches chimiques sur la teinture..... 554
CLAUS. Recherches sur le ruthenium et l'iridium..... 135
CLÉMANDOT et FRÉMY. Note sur la production de l'aventurine artificielle..... 203
CLERGET. Note relative au moyen de simplifier l'analyse des sucres et liqueurs sucrées..... 445
— Analyse des sucres au moyen du phénomène de polarisation..... *ibid.*
— Note en réponse à M. Dubrunfaut..... *ibid.*
— Procédé pour l'évaluation du rendement des sucres bruts et substances saccharifères..... *ibid.*
CLERGET et SÉGUIER. Remarques sur le coton poudre..... 454
COMBES et FLANDIN. Recherches sur le coton poudre..... *ibid.*

CONNELL. Analyse du grenat ou pyrope d'Elie..... Page 225
— Observations sur la nature de l'acide lampique..... 397
COTTEREAU fils. Moyen de reconnaître la présence des carbonates alcalins dans les bicarbonates..... 71
— Nouveau procédé pour faire distinguer les taches d'arsenic de celles d'antimoine..... 165
— Remarques sur le coton poudre..... 454
— Nouveau procédé de conservation des matières animales..... 764
COULIER et ROUCHER. Recherches sur le sang..... 734
CRASSO. De la fermentation du vin dans des vases ouverts..... 615
— Analyses de cendres de vignes..... 645
CROSNIER. Action des sulfures métalliques naturels sur les sels de mercure, d'argent, de platine et d'or..... 68
DAMOUR. Notice sur un nouvel arséniate de cuivre et d'ammoniaque. 108
— Analyse du jade blanc; réunion de cette substance à la trémolite. 223
— Analyse de la lévyne et de l'harmotôme d'Islande..... 236
— Sur la composition de la heulandite..... 239
DAMOUR et DESCLOIZEAUX. Examen cristallographique et analyse de la morvénite. Réunion de cette substance à l'harmotôme..... 230
DANA. Sur la présence du spath fluor, de l'apatite et de la chondrodite dans la pierre calcaire..... 249
DELBOS et LAURENT. Sur l'acide phénique nitrobichloré..... 437
— Sur la fluosilicanilide..... 422
DELESSE (Achille). Notice sur quelques produits de décomposition des minerais de cuivre..... 242
— Note sur la buratite, nouveau minéral..... 249
— Recherches sur la composition chimique de quelques minéraux . 278
DELLISSE et THOMAS. Emploi de l'oxalate d'alumine dans la fabrication des sucres..... 450
DESAINS. Mémoire sur la fusion du phosphore..... 18
— Action de l'iode sur le xanthate de potasse..... 388
DESCLOIZEAUX et DAMOUR. Examen cristallographique et analyse de la morvénite. Réunion de cette substance à l'harmotôme..... 230
DESSAIGNES. Recherches sur l'acide hippurique, l'acide benzoïque et le sucre de gélatine..... 661
DIDIOT et DUJARDIN. Note sur la vitalité des globules du sang..... 734
DOMEYKO. Mémoire sur la constitution géologique du Chili..... 267
— Eaux minérales et thermales du Chili..... 305
DUBRUNFAUT. Sur quelques phénomènes rotatoires et quelques propriétés du sucre..... 445
DUFLOS. Antidote des poisons métalliques et des cyanures..... 794
DUMAS. Rapport sur le mémoire de M. Lewy sur les gaz dissous dans l'eau de mer..... 5
— Remarques à l'occasion du mémoire de M. Pelouze sur un nouveau mode de dosage du cuivre..... 184
— Note sur la composition des monnaies de cuivre en circulation et sur le parti qu'on pourrait en tirer en cas de refonte, pour la fa-

brication d'une monnaie de bronze..... Page 184
— Note sur la conversion de l'ammoniaque en acide nitrique..... 319
— Remarques sur le coton poudre..... 454
— Recherches sur le sang..... 734
— Note sur le transport du phosphate de chaux dans les êtres organisés 779
— Sur la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique.... 797
Dupasquier. Sur les avantages du bicarbonate de chaux, et les inconvénients des autres sels calcaires contenus dans les eaux ordinaires ou potables..... 77
Durocher et Malaguti. Recherches sur la solubilité de l'alumine dans l'eau ammoniacale..... 82
— Recherches sur la laumonite..... 240
Duval. Cascarilline..... 562
Ebelmen. Recherches sur quelques composés du titane..... 105
— Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers..... 376
Ebelmen et Bouquet. Mémoire sur de nouvelles combinaisons de l'acide borique avec les éthers, et sur l'éther sulfureux..... 376
Eder (Otto.) Préparation de l'iodure de potassium par l'iodure de zinc. 71
Einbrodt et Unger. Observations sur la xanthine et la guanine..... 358
Elsner. Action de plusieurs métaux sur la solution aqueuse de cyanure de potassium..... 330
Elsner et Philipp. Sur le cuivrage du fer et du zinc sans l'emploi du cyanure de potassium..... 192
Erdmann. Acide oxypicrique..... 426
— Identité des acides oxypicrique et picrique..... 426
— Sur l'acide euxanthique..... 484
— Moyen d'utiliser les houilles riches en cendres dans le chauffage des machines à vapeur..... 633
Erdmann et Marchand. Justification de quelques poids atomiques... 5
— Note sur l'azote de la picrotoxine et observations sur l'analyse des corps azotés..... 589
Faget. Sur le poids atomique du chlore..... 1
Fiedler. Filon métallique traversant des terrains calcaires..... 214
Figuier. Observations sur l'existence de l'arsenic dans les eaux minérales..... 292
Figuier et Marcel de Serres. Observations sur la pétrification des coquilles dans la Méditerranée..... 762
Figuier et Poumarède. Mémoire sur le ligneux, les incrustations ligneuses et la pectine..... 453
— Remarques sur le coton poudre..... 454
Filhol. Recherches sur la composition chimique des vins du département de la Haute-Garonne..... 618
Flandin. Note sur la non-existence du cuivre et de l'arsenic dans les eaux minérales ferrugineuses de Passy..... 292
Flandin et Combes. Recherches sur le coton poudre..... 454
Fleitmann. De la bébéerine..... 537

— Cendres du lolium perenne et du scirpus lacustris..... Page 652
— Désulfuration de la protéine..... 678
Flores-Domonte. Note sur une série de phosphates doubles de zinc et de cobalt..... 86
— Dosage du plomb par la voie humide..... 183
Flores-Domonte et Ménard. Remarques sur le coton poudre..... 454
Forchhammer. De l'influence des fucoïdes sur les formations géologiques; du métamorphisme en général et en particulier de la métamorphose du schiste alumineux de Scandinavie 606
— Détermination de la valeur calorifique de quelques combustibles. 626
Fordos et Gélis. Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates..... 55
— Remarques sur le coton poudre..... 454
Fournel. Mémoire sur les gisements de muriate de soude de l'Algérie. 253
Frémy. Discussion sur les acides minéraux entre eux..... 20
Frémy et Clémandot. Note sur la production de l'aventurine artificielle..... 203
Fresenius. Solubilité de quelques précipités servant dans les analyses quantitatives..... 156
Frickhinger. Action du sel ammoniac sur le fer métallique..... 90
Fritzsche. Décomposition de l'osmiure d'iridium..... 144
Gannal. Réclamation au sujet du mémoire de M. Sucquet, sur l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie..... 765
Gardner Sur les gaz contenus dans les plantes..... 658
Gaudin. Remarques sur le coton poudre..... 454
Gaulthier de Claubry. Dosage de l'étain; méthode des volumes..... 181
Gay-Lussac. Remarques sur la théorie de M. Leplay, touchant la réduction des oxydes métalliques par le charbon..... 10
— Essai de l'argent contenant du mercure..... 189
Geiseler. Remarques sur l'eau de chlore..... 24
Gélis et Fordos. Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates..... 55
— Remarques sur le coton poudre..... 454
Gerhardt (Charles). Sur le poids atomique du chlore..... 1
— Faits pour servir à l'histoire des nitrates et des nitrites..... 108
— Recherches sur les combinaisons du phosphore avec l'azote..... 325
— Recherches sur les anilides..... 418
Gerhardt et Laurent. Recherches sur les combinaisons melloniques. 344
Girardin. Analyses de plusieurs espèces de fiel de verre..... 202
— Analyse de graviers existant dans les reins d'un homme mort d'albuminurie..... 705
Glocker. Mellite de Moravie blanche et jaune..... 254
Gobley. Nouvelles expériences pour servir à l'histoire du jaune d'œuf et de la matière cérébrale..... 732
Goldmann. Description d'un eudiomètre servant à déterminer l'air exhalé par les plantes..... 155
— Sur la respiration des plantes..... 658

GORUP-BESANEZ. Composition de l'épithélium muqueux..... Page 693
— Études sur la bile..... 712
— De la présence du cuivre dans la bile et des moyens de découvrir ce métal..... 719
— Silice dans les plumes d'oiseaux..... 757
GOTTLIEB. Recherches sur les corps gras..... 493
GOUPIL. Mémoire sur les acides contenus dans le tabac..... 472
GRÆGER. Méthode pour déterminer exactement la quantité de cendres des houilles..... 633
— Analyses de quelques houilles brunes de Hesse..... *ibid.*
— De l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère..... 634
GRAHAM (Thomas). Recherches sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien..... 69
— Nouveau procédé eudiométrique..... 153
— Analyse du gaz des mines de charbon de Newcastle..... 155
GREGORY (William). Note sur la préparation de l'alloxane..... 356
GRIS. De l'action des sels ferrugineux solubles appliqués à la végétation..... 656
GROS. Recherches sur la vésiculation du lait..... 733
GROVE. Sur la décomposition de l'eau, en ses gaz constitutifs, au moyen de la chaleur..... 8
GUIBOURT. Notice sur l'arbre bébéeru et sur le sulfate de bébéerine.. 537
— Note sur un bezoard fauve..... 708
HAENLE. Préparation du nitrate d'urée..... 357
HAIDINGER. Graphite pseudomorphique de la pyrite martiale..... 209
— Mémoire sur le pseudomorphisme de l'hématite brune en hématite rouge, avec des remarques sur la manière d'être et le gisement des minéraux ferrifères les plus abondants dans la nature..... *ibid.*
— Sur la cordiérite..... *ibid.*
— Sur la périkline, comme variété de l'albite..... 223
HARE. Sur la fusibilité du rhodium et de l'iridium, et sur la densité de ces mêmes métaux..... 133
HARTING. Recherches chimico-physiologiques sur le tissu cellulaire des plantes..... 606
HEERLEIN. Concrétions uriques d'un bœuf..... 707
HEINE. Procédé pour déterminer la quantité de brome contenue dans les eaux minérales..... 293
HEINRICH. Analyse de l'eau minérale de Busko, près de Cracovie.... 310
HEINTZ. Sur la matière pyrogénée qui accompagne l'acétone..... 395
— De la détermination de l'urée dans les urines..... 698
— Sur la détermination quantitative de l'acide urique..... 702
— Note sur l'acide nitrique, comme réactif de la bile..... 728
HEMPEL. Sur les produits qui se forment dans la distillation sèche du cinnamate de cuivre..... 408
— Sur les produits de l'oxydation de l'huile de fenouil, par l'acide chromique..... 518
HENRY (Th.). Combinaison de l'étain et de l'iode..... 92

HENRY (Ossian). Eau minérale de Saint-Galmier..... Page 300
— Eau sulfureuse de Pierrefonds (Oise).. ..... *ibid.*
HERMANN. Recherches sur le titane, le tantale, le niobium et un nouveau métal, l'ilmenium..... 95
— Analyses de minéraux russes..... 261, 264 et 266
HERZOG. Analyse d'une salive pathologique..... 747
HIMLY. Sur deux nouvelles séries salines formées par le protoxyde d'or..... 149
HOFFMANN. Analyse de deux bières anglaises..... 617
— Analyse des cendres du bois et de l'écorce du tilleul..... 644
HOFMANN (Wil.) Note sur quelques réactions de l'aniline..... 419
— Recherches sur le chloranile..... 425
HOFMANN et MUSPRATT. Sur les combinaisons de la nitraniline..... 420
HORSFORD. Proportion d'ammoniaque dans les glaciers..... 635
— Cendres du trèfle..... 651
— Sur le sucre de gélatine, et quelques-uns de ses produits de décomposition..... 666
— Analyses de substances alimentaires, végétales..... 771
HORTSMAR (le prince Salm). Essais sur les engrais..... 638
HRUSCHAUER. Influence de la constitution chimique du sol, sur la répartition des végétaux..... 639
HURAUT et LAROCQUE. Note sur la falsification du valérianate de zinc.. 402
HUZARD. Effets de l'ammoniaque dans les cultures en grand..... 636
JACKSON. Yttrocérite du Massachusett..... 229
JACOBSON. Sulfate d'oxyde et de sulfure mercurique..... 130
— Analyses de diverses staurotides..... 221
JACQUELAIN. Moyen rapide et très-approximatif de doser le cuivre en se servant d'un colorimètre..... 184
JAHN. Sur la pectine..... 462
JAMIESON. Préparation du métaphosphate de soude..... 72
— Décomposition des sulfocyanures de plomb et de cuivre..... 344
— Sur le sulfocyanogène et sur un nouvel acide de la série mellonique..... 347
JOHNSON et SCHMIDT. Lingot de palladium..... 133
JOHNSTON. Observations sur les cendres des plantes..... 644
JONAS. Production du ferrocyanure de zinc..... 332
— Formation du caoutchouc, dans l'oxydation des huiles siccatives.. 509
KARSTEN. Martinsite, sel trouvé dans une mine de sel à Stassfurth..... 252
— Analyses de minéraux de Saxe..... 256
KEMP. Recherches sur les pommes de terre malades..... 603
— Sur la théorie de la protéine..... 677
KERSTEN. Nouvelle analyse de la source du bois, à Marienbad..... 302
KIPP. Action de l'acide nitreux sur le sulfocyanure de potassium..... 344
KNAPP. Analyse d'un bronze antique..... 194
KNOP. Analyses de cendres..... 644
— Sur la présence de l'alumine dans les cendres du lichen..... 653

Knop et Schnedermann. Recherches de l'arsenic dans les os.. Page 793
— Combinaisons cyanurées du platine..... 338
Kobell. Note sur la séparation de l'acide phosphorique..... 160
— Séparation de l'acide borique d'avec les acides phosphorique et fluorique..... *ibid.*
— Sur la bronzite d'Ujardlersoak, dans le Groenland..... 227
— Sur le mica à un axe, de Bodenmaïs..... 229
— Réactif des fers titanés et des sphènes..... 242
— Analyse d'une stalactite du Vésuve..... 249
Kodweiss. Sur la composition du jaune d'œuf..... 732
Koelliker et Loewig. Observations sur l'existence d'une substance ternaire identique avec la cellulose dans toute une classe d'animaux sans vertèbres; les tuniciers..... 694
Koene. Réaction de l'iode sur l'oxyde de mercure..... 115
Koetig. Analyses de quelques houilles et lignites de Saxe et de Bohême..... 630
Kolbe. Formation d'acide nitrique dans les combustions eudiométriques de gaz contenant de l'azote..... 150
Kopp. Sur les éthers nitreux et nitriques..... 374
— Recherches sur l'acide cinnamique et sur le cinnamène..... 404
— Sur la formation des alcaloïdes artificiels..... 524
Kosmann. Sur deux nouveaux corps trouvés dans la digitale pourprée 584
Kramer. Analyse de l'écorce intérieure verte du sureau..... 602
Krocker. Détermination de l'amidon contenu dans quelques aliments 448
— Proportion d'ammoniaque de la terre de labour..... 635
— Analyses de marnes..... 642
Kuhlmann (Fréd.) Conversion de l'acide nitrique en ammoniaque et de l'ammoniaque en acide nitrique..... 319
— Expériences concernant la théorie des engrais..... 637
Kühn. Analyses des minéraux..... 284
Lade. Sur la glycyrrhyzine..... 563
Landerer. Calcul urinaire d'un cheval arabe..... 706
— Pierre urinaire trouvée dans un pélican tué en Grèce..... 707
— Sur l'urine de chat..... 708
— Notes diverses sur quelques fluides et solides d'origine animale.. 754
Lapasse (de). De l'action de l'oxygène sur les organes de l'homme, et des moyens de diriger convenablement cette action..... 787
Larderel. Notice sur la production de l'acide boracique en Toscane. 37
Larocque. Présence des acides valérianique et acétique dans l'eau d'un puits..... 403
— Observations sur un nouvel antidote de l'acide prussique proposé par le docteur Smith..... 794
Larocque et Huraut. Note sur la falsification du valérianate de zinc. 402
Laskowski. Sur la théorie de la protéine..... 677
Lassaigne. Recherches sur la composition que présente l'air recueilli à différentes hauteurs dans une salle close, après la respiration de plusieurs personnes..... 153

— Sur l'emploi de l'iode pour distinguer les taches arsenicales des taches antimoniales..... Page 165
— Note sur les nickels répandus dans le commerce..... 198
— Examen analytique d'une roche calcaire sur laquelle croissent les fucus et varechs..... 643
— Compositions d'ossements humains..... 759
— Sur la salive qu'absorbent les aliments..... 770
— Solubilité du phosphate de chaux dans l'eau saturée d'acide carbonique..... 779
Laurent (Auguste.) Recherches sur les combinaisons azotées..... 318
— Combinaison benzoïque..... 403
— Note sur les combinaisons chlorées du styrol..... 409
— Sur la chlorocyanilide..... 422
— Sur l'isoméromorphisme (cinchonine chlorée et bromée)..... 541
— Note sur l'asparamide potassée..... 473
— Action de l'acide nitrique sur la brucine..... 543
— Sur le quinon et l'acide opianique..... 555
— Sur le sucre de gélatine..... 666
Laurent et Delbos. Sur l'acide phénique nitrobichloré..... 437
— Sur la fluosilicanilide..... 422
Laurent et Gerhardt. Recherches sur les combinaisons melloniques. 344
Leblanc (Félix). Sur la dévitrification du verre..... 199
Lefebure. Essai des huiles grasses par la pesanteur spécifique..... 508
Lefort. Note sur la préparation du valérianate de zinc..... 401
— Action combinée de l'iode ou du brome et des alcalis caustiques sur quelques substances organiques..... 318
Lemaître de Rabodanges. Emploi du nitrate de plomb pour la conservation des substances animales..... 765
Lenoir. Note sur la lactucone..... 561
Lepage. Préparation du lactate de fer..... 474
Lerch. Acide chélidonique..... 477
Levol. Note sur l'arséniate d'ammoniaque et de magnésie bibasique, correspondant au phosphate bibasique des mêmes bases, et sur ses applications..... 81
— Mémoire sur le dosage de l'arsenic dans les métaux usuels et dans leurs alliages, à l'aide d'une nouvelle méthode..... 161
— Note sur la préparation de l'acide pour le toucheau..... 167
— Note sur un moyen d'éviter les inconvénients qui résultent de la présence du mercure dans l'essai d'argent par le procédé de la voie humide..... 189
Lewy. Mémoire sur les gaz dissous dans l'eau de mer..... 5
Lidange et Boutan. Eau minérale de Lavardens (Gers)..... 301
Liebig. Eau minérale d'Unna..... 313
— Sur la transformation de la caséine en acide valérianique et en un nouveau corps..... 697
— Sur le bioxyde de protéine..... 677
— Des carbonates alcalins dans le sang..... 744

LIEBIG et WOEHLER. Action de l'acide cyanique sur l'alcool et l'aldéhyde..... Page 382
— Thialdine et sélénaldine, bases organiques artificielles..... 525
LOEWIG. Sur le sulfocyanure éthylique 388
LOEWIG et KOELLIKER. Observations sur l'existence d'une substance ternaire identique avec la cellulose dans toute une classe d'animaux sans vertèbres ; les tuniciers ..... *ibid.*
LOUYET. Nouvelles recherches sur l'isolement du fluor, la composition des fluorures et le poids atomique du fluor..... 25
— Démonstration expérimentale de l'oxygène des acides silicique et borique 36
— Sur l'absorption des poisons métalliques par les plantes..... 656
LUCAS. Sur les concrétions d'oxalate de chaux du cereus senilis..... 592
LUDERSDORFF. Sur la nature du ferment..... 614
LUDWIG. Matières extractives du sang..... 745
MACLAGAN (Douglas) et TILLEY (Thomas). Conversion du sucre de canne en une substance isomérique avec la cellulose et l'inuline.. 442
MAGENDIE. Sur la présence normale du sucre dans le sang et sur la conversion de l'amidon en sucre par plusieurs fluides et solides de l'économie animale..... 741
MALAGUTI. Sur les amides..... 321
— Note sur l'amidon normal des toiles de chanvre..... 451
— Acide et éther adipique 502
MALAGUTI et DUROCHER. Recherches sur la solubilité de l'alumine dans l'eau ammoniacale 82
— Recherches sur la laumonite..... 240
MALAPERT. Mémoire sur la saponine..... 565
MARCEL DE SERRES et FIGUIER. Observations sur la pétrification des coquilles dans la Méditerranée..... 762
MARCHAND. Sur l'ozone..... 29
— Analyse de la poudre..... 167
— Action de l'acide sulfurique sur le sucre..... 438
— Action de l'acide sulfurique sur le papier..... 459
— Des carbonates alcalins dans le sang..... 744
— De la respiration des grenouilles..... 786
MARCHAND et ERDMANN. Justification de quelques poids atomiques... 5
— Note sur l'azote de la picrotoxine et observations sur l'analyse des corps azotés..... 589
MARK. Eau minérale de Konigsborn..... 309
MARIGNAC (de). Sur l'équivalent du chlore..... 1
MARION-BOURGUIGNON. Note sur la production de l'aventurine artificielle 203
MARGUERITTE. Mémoire sur un nouveau procédé de dosage du fer par la voie humide..... 176
MAUMENÉ. Mémoire sur les équivalents chimiques du chlore, de l'argent et du potassium 1
— Note sur l'action réciproque des métaux et de l'acide sulfurique. 68
MAXIMILIEN (duc de Leuchtenberg). Moyen de reconnaître la quantité

d'or ou d'argent que l'on emploie dans la dorure et l'argenture galvaniques ..... Page 190
— Sur les solutions de sulfate de cuivre employées à la galvanoplastie 191
Meckel. Transformation du sucre en graisse au moyen de la bile... 443
Meissner et Schwendler. Note sur la cholestérine..... 724
Meitzendorff. Procédé pour teindre la laine en bleu..... 555
Ménard et Flores-Domonte. Remarques sur le coton poudre..... 454
Ménil (du). Eau de la mer du Nord près de Fœhr, duché de Schleswig. 311
Mialhe. Observations relatives au mémoire de M. Pelouze sur le dosage du cuivre. 184
— Emploi de l'oxalate d'alumine dans la fabrication des sucres.... 450
— Digestion et assimilation des matières albuminoïdes 774
Michaelis. Notices chimiques sur la composition des miroirs..... 194
Middleton. Analyse d'un minerai de cobalt des Indes-Occidentales.. 212
Millon. Discussion sur les acides minéraux entre eux..... 20
— Considérations générales sur les constitutions salines..... 38
— Sulfate de chaux..... 73
— Recherches chimiques sur le mercure..... 116
— Note sur la décomposition du nitrite d'ammoniaque..... 320
— Alcool et acide sulfurique..... 367
— Sur la permanence de l'antimoine dans les organes vivants..... 787
Mirbel et Payen. Mémoire sur la composition et la structure de plusieurs organismes des plantes..... 606
Mitscherlich. Remarques sur la végétation..... 660
Mollerat. Des effets de l'introduction du sucre dans les vins..... 615
Monthiers. Note sur une combinaison de bleu de Prusse avec l'ammoniaque..... 336
Morel. Remarques sur le coton poudre..... 454
Morin. Remarques sur le coton poudre ..... *ibid.*
Morin et Piobert. Remarques sur le coton poudre..... *ibid.*
Morin (Pyrame). Analyse de l'eau minérale de Loëche..... 303
Morin et Prévost. De la nutrition dans l'œuf..... 728
Mougey. Remarques sur le coton poudre..... 454
Mulder. Composition de l'eau iodée de Gebangan (dans les Indes hollandaises)..... 308
— Sur le mucilage végétal 462
— Sur la pectine ..... *ibid.*
— Sur le sucre de gélatine..... 666
— Réponse à M. Liebig au sujet des matières protéiques..... 677
Müller (Harzen). Préparation de cyanogène..... 329
Müller (J.) Analyses de quelques terres des basses côtes de la mer du Nord..... 643
— Examen d'un castoréum de Sibérie 756
Muspratt et Hofmann. Sur les combinaisons de la nitraniline..... 420
Namur. Cendres des feuilles du navet blanc..... 650
Nesbitt. Méthode pour rechercher l'alumine..... 83

NICHOLSON (Chambers). Combinaison de l'acide phosphorique avec l'aniline..... Page 423
NICHOLSON. Analyses du sang de scrofuleux..... 744
NICKLÈS. Sur un acide particulier résultant du tartre brut..... 465
ORTLOFF. Emulsine de l'amande..... 589
OSANN. Platine à l'état d'oxydation..... 134
— Recherches sur le résidu de platine de l'Oural, insoluble dans l'eau régale..... 144
OSBORN. Sur la présence de l'air atmosphérique, du chlore non combiné et de l'acide carbonique dans l'eau de quelques puits des faubourgs de Southampton et de leur action sur le plomb..... 113
OSSWALD. Examen de la substance d'un goître..... 754
PAYEN. Note sur la préexistence d'une huile esssentielle; cause de l'odeur spéciale de la fécule..... 524
— Remarques sur le coton poudre..... 454
— Altération du ligneux. — Etude d'un phénomène observé dans les fabriques de carbonates de plomb..... 459
— Mémoires sur le café..... 573
PAYEN et de MIRBEL. Mémoire sur la composition et la structure de plusieurs organismes des plantes..... 606
E. PÉLIGOT. Sur le poids atomique de l'uranium..... 4
— Sur la composition des sels d'antimoine..... 106
— Sur la composition de quelques verres fabriqués en Bohême..... 199
— Procédé saccharimétrique..... 446
PELOUZE (J.) Mémoire sur un nouveau mode de dosage du cuivre... 183
— Remarques à l'occasion de la note de M. Dumas, sur la composition des monnaies de cuivre..... 184
— Remarques sur la réclamation de M. Mialhe sur le dosage du cuivre. *ibid.*
— Recherches sur le coton poudre..... 454
PELTIER. Note concernant la présence du sulfhydrate d'ammoniaque dans les grêlons..... 635
PÉRINET. Conservation de l'eau..... 10
PERSONNE. Falsification de l'iodure de potassium par le bromure; méthode pour déterminer la quotité de ce dernier dans le mélange. 175
PETTENKOFER. Des sulfocyanures contenus dans la salive..... 746
PETZHOLDT. Cendres du froment sain et du froment ergoté..... 653
PHILIPP et ELSNER. Sur le cuivrage du fer et du zinc, sans l'emploi du cyanure de potassium..... 192
PIERRE (Isidore.) Recherches sur quelques sels doubles formés par les oxydes du groupe magnésien..... 69
PIOBERT. Remarques sur le coton poudre..... 454
PIOBERT et MORIN. Remarques sur le coton poudre..... 454
PLANTAMOUR. Acide citrique; ses métamorphoses par les corps halogènes 466
PLATNER. Sur la bile..... 709
PLATTNER. (C. F.) Analyse du kupferblende..... 210
PLATTNER et BREITHAUPT Castor et Pollux. (Nouveaux minéraux)... 227
PLESS. Note sur l'huile essentielle de divers crucifères..... 522

PLOUVIER. Note sur l'usage du chlorure de sodium dans l'alimentation..... Page 784
POGGENDORFF. Relation électrique des métaux, à l'égard du cyanure de potassium..... 330
POGGIALE. Nouveau composé de brome et de bore, ou acide bromoborique..... 37
— Nouvelles combinaisons du cyanure de mercure..... 342
POUMARÈDE. Mémoire sur un moyen de précipiter le fer, le manganèse et le nickel de leurs dissolutions à l'état métallique..... 83
POUMARÈDE et FIGUIER. Mémoire sur le ligneux, les incrustations ligneuses et la pectine..... 453
— Remarques sur le coton poudre..... 455
PRÉVOST et MORIN. De la nutrition dans l'œuf..... 728
RAEWSKY. Recherches sur les divers composés platiniques dérivés du sel vert de Magnus..... 135
RAMMELSBERG. Mémoire sur les sulfites..... 57
— De la composition de quelques phosphates..... 63
— Chromate d'oxyde de chrome..... 94
— Analyses de minéraux..... 269
— Produits de décomposition de l'oxalate de protoxyde de fer, à une température élevée..... 465
REDTENBACHER. Mode général de production des acides $(CH)^nO^4$, ayant le point d'ébullition au-dessous de 300 degrés..... 490
— Sur l'acide contenu dans le fruit du caroubier..... 499
— Fermentation de la glycérine, production nouvelle de l'acide métacétonique..... 508
— Action de l'acide nitrique sur l'acide choloïdique et la cholestérine..... 720
— Composition de la taurine..... 726
REDWOOD. Différence entre l'amidon de pommes de terre et celui de froment..... 450
REES HEECE. Recherches sur plusieurs séries nouvelles d'oxalates doubles..... 464
REINSCH (Hugo.) Séparation du sélénium dans la préparation du gaz hydrochlorique..... 18
— Incandescence continue des fils métalliques dans la vapeur d'alcool..... 362
— Comparaison des acides angélique et sumbulique..... 489
— Sur l'acide robinique..... *ibid.*
— Sur la racine du laurus sassafras..... 602
REISS. Sur la phosphorescence du diamant..... 210
RENOU (E.). Note sur quelques minéraux de l'Algérie..... 254
RIECKHER. Eau minérale de Friedrichshall, près de Jaxtfeld..... 310
— Sur les sels des acides nitropicrique, nitrophénisique et chrysolépique..... 426
RIEGEL. Sur la sanguinarine et sur une base qui l'accompagne..... 541
— Sur la phosphyroxine..... 542

ROBIN. Réclamation au sujet du mémoire de M. Sucquet sur l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie ..... Page 765
— Emploi de l'acide sulfurique étendu d'eau pour prévenir la putréfaction des substances animales, et en particulier de la chair musculaire ..... *ibid.*
ROBIQUET (Edmond.) Recherches sur le suc d'aloès 565
ROCHLEDER. Méthode pour séparer la glycérine 507
— Mémoire sur le café 573
ROCKWELL. Fer météorique de New-York 215
RODIER et BECQUEREL. Nouvelles recherches sur la composition du sang dans l'état de santé et dans l'état de maladie 742
RONALDS. Élimination du soufre et du phosphore par les reins 706
ROUCHER et COULIER. Recherches sur le sang 734
ROUX. Examen chimique de l'acétate de cuivre 389
ROSE (Henry). Remarques sur la composition des phosphites 66
— Action de l'eau sur les chlorures métalliques 67
— Sur les nouveaux métaux contenus dans la tantalite de Bavière.. 95
— Recherches sur l'acide titanique 104
— Rochage de l'argent 132
ROSENTHAL. Produits de détérioration des tuiles 207
RÜLING. Analyses des cendres de quelques plantes des champs 647
— Du soufre contenu dans les matières albuminoïdes 677
RUSPINI (Giovanni). Note sur la préparation facile et économique de la mannite 444
SAALMULLER. Cendres du spinacea oleracea 650
SACC. Sur la composition du jaune d'œuf 732
SALMON. Remarques sur le coton poudre 454
SALVETAT. Analyse du titane rutile de Gourdon (Haute-Saône) 241
SANDRAS et BOUCHARDAT. De la digestion des boissons alcooliques et de leur rôle dans la nutrition 778
SANDROCK et BUCHNER fils. Sur la décomposition des iodures d'antimoine et d'arsenic par l'eau 107
SCHAFFGOTSCH. Poids spécifique de la silice 33
SCHARLING. Sur la quantité d'acide carbonique exhalée par l'homme en vingt-quatre heures 785
— Détermination du poids spécifique des graisses 508
SCHEERER (Th.) Constitution chimique des carbonates hydromagnésiens 78
— Carbonate de chaux hydraté naturel 250
— Espèce particulière d'isomorphisme jouant un rôle étendu dans le règne minéral 234
— Sur les matières extractives de l'urine 699
— Mucus soluble trouvé dans l'organisme animal 722
SCHIEL. Sur la garance 550
SCHLIEPER. Étude des produits de décomposition de l'acice alloxanique et de l'alloxantine 351
— Action de l'acide cyanique sur l'alcool amylique 382

— Matière colorante rouge et jaune du safran..... Page 544
— Décomposition de la colle par l'acide chromique..... 662
— Notice sur la bile d'un boa annaconda..... 726
— Action de l'acide nitrique sur l'acide cholique..... 724
— Du soufre contenu dans les matières albuminoïdes..... 677
Schlossberger. Substances extraites de la caséine..... 696
Schmid. Analyse des sources de Breitsulz près de Mulhausen en Thuringe..... 306
Schmidt et Johnson. Lingot de palladium..... 133
Schnedermann et Knopp. Combinaisons cyanurées du platine..... 338
— Recherches de l'arsenic dans les os..... 793
Schoenbein. Influences de la lumière, de la chaleur et de la pile électrique sur l'acide nitrique monohydraté..... 23
— Nitrification spontanée..... 24
— Rapport de l'acide hyponitrique avec l'acide sulfureux, le protosulfate de fer et le protochlorure d'étain..... 24
— Sur la nature de l'ozone..... 29
— Production particulière du ferricyanide de potassium..... *ibid.*
— De quelques effets chimiques du platine..... *ibid.*
— Influence de l'électricité, du platine et de l'argent sur la lumière du phosphore dans l'air atmosphérique..... *ibid.*
— Action du phosphore sur le sulfate de fer..... 91
— Note sur la décomposition des cyanures jaune et rouge de potassium et de fer, par les rayons solaires..... 331
— Recherches sur le coton poudre..... 454
— Papier électrique..... 459
Schubert. Sur la préparation de l'acide butyrique..... 499
— Sur la nature du ferment..... 614
— De la fermentation lente du vin..... 615
Schultz. Sur quelques productions artificielles de couenne..... 745
Schunck. Sur les matières contenues dans le roccella tinctoria..... 593
Schwarz. Acides palmitique et palmitonique..... 503
Schwendler et Meissner. Note sur la cholestérine..... 724
Séguier. Remarques sur le coton poudre..... 454
Séguier et Clerget. Remarques sur le coton poudre..... *ibid.*
Selmi. Recherches sur l'action de la présure dans la coagulation du lait..... 732
Smith (Robert). Mémoire sur la décomposition et sur l'analyse des composés d'ammoniaque et de cyanogène..... 329
Smith (Henri.) Procédé pour préparer l'acide valérianique..... 402
Soubeiran. Expériences sur le glucose et sur le sucre de fruits..... 439
Stas. Recherches chimiques sur les propriétés et la composition de l'acétal..... 370
Stenhouse (John.) Sur l'huile produite par l'action du chlore sur l'acide cinnamique..... 409
— Observation sur la résine du xanthorœa hastilis, ou gomme résine jaune de la Nouvelle-Hollande..... 519

STENHOUSE (John). Analyses des cendres de la canne à sucre (*saccharum officinarum*)..... Page. 647
STEVIUS. Sur le sucre de palmier de l'Inde..... 438
STIEREN. Analyse de l'eau minérale de Salzdetfurth, en Hanovre..... 303
— Analyse de la source et de l'eau saline de Ciechocinek, en Pologne. 312
STUART COOPER et BOUCHARDAT. Expériences sur l'action physiologique comparée des chlorure, bromure et iodure de potassium..... 784
SUCQUET. De l'assainissement des amphithéâtres d'anatomie..... 765
SVANBERG. Existence de terres nouvelles dans l'eudialyte..... 83
TAYLOR. Sur les calculs urinaires et intestinaux..... 704
TSCHEMACHER. Sur la guanite..... 251
— Sur la cire du chamœrops..... 511
THOMAS et DELLISSE. Emploi de l'oxalate d'alumine dans la fabrication des sucres..... 450
THOMSON (John). Analyse de deux espèces d'épiphytes..... 604
THOMSON (Robert). Analyse de la résine du ceradia furcata..... 522
— Sur la pegmine et la pyropine..... 691
TILLEY (Thomas) et MACLAGAN (Douglas). Conversion du sucre de canne en une substance isomérique avec la cellulose et l'inuline..... 442
TOERMER. Oxyde d'étain cristallisé..... 92
TRAUTWEIN. Sur l'huile de pommes de terre..... 400
TURNBULL. Nouveau procédé de tannage des cuirs..... 765
ULEX. Purification du mercure..... 115
— Sur la struvite, nouveau minéral..... 250
UNGER. Sur la guanine et ses combinaisons..... 358
— Sur l'acide guanique..... *ibid.*
UNGER et EINBRODT. Observations sur la xanthine et la guanine..... 358
URE. Solubilité de l'acide urique dans le sérum du sang..... 703
VANKERCKNOFF. Remarques sur le coton poudre..... 454
VENANT (de Saint.) Sur le dosage expéditif du chlore dans une liqueur. 169
VERDEIL. Sur la bile cristallisée..... 710
— Du soufre contenu dans les matières albuminoïdes..... 677
VERGNETTE-LAMOTTE. Notice sur la vinification dans les grands crus de la Côte-d'Or..... 615
VILLAIN. Taches arsenicales. — Combien 1 milligramme d'acide arsénieux peut donner de ces taches..... 166
VOELKER. Note sur la solubilité des hydrates d'oxyde de fer, de cuivre et de cobalt dans la lessive de potasse..... 71
— Sur la teinte rouge du sulfate de protoxyde de manganèse.... 84
— Note sur les sulfures de manganèse..... *ibid.*
VOGEL. Précipitation de quelques métaux par l'hydrogène sulfuré.... 112
— De la réaction du ferrocyanure de potassium sur les sels de baryte et de strontiane..... 331
— De l'action du sucre sur l'acide tartrique..... 466
— Détermination de l'urée et de l'acide urique dans une affection cutanée..... 706
VRIJ. Remarques sur le coton poudre..... 454

VRIJ. Dosage de l'ammoniaque dans l'urine..... ..Page. 698
WACKENRODER. Nouvel acide du soufre..... 14
— Purification du mercure..... 115
— Minerai de nickel et d'arsenic trouvé à Oelsnitz..... 211
— Nouveau réactif pour découvrir l'ammoniaque..... 320
— Transformation du sucre de lait en acide lactique..... 444
— Acide lactique et lactate de chaux..... 474
— Observations sur le cuivre et l'arsenic, qui prouvent que ces deux métaux sont répandus partout..... 292
WALTER (Philippe). Recherches chimiques sur l'huile de ben..... 505
WALTHER. Du soufre contenu dans les matières albuminoïdes..... 677
WARREN de LA RUE. Sur une nouvelle substance retirée de la cochenille..... 550
WIGGERS. Sur les cristaux d'hydrate d'essence de térébenthine. Camphre de térébenthine..... 512
WILL et BOETTGER. Acide styphnique, nouveau corps de la série picrique..... 426
WILLIAMSON. Combinaison du cyanogène avec le fer..... 332
WINCKLER. Présence de l'acide lactique dans le résidu de la distillation des amandes amères..... 404
— Sucre de lait dans l'œuf de poule..... 752
WITTSTEIN. Modification de l'hydrate d'oxyde de fer sous l'eau..... 90
— Sur les phosphates de fer..... *ibid.*
— Sur la production de l'acide ferrique..... 92
— Présence du sucre dans l'acide acétique..... 395
— Sur les citrates de fer..... 470
WOEHLER. Sur la cryptolithe..... 246
— Présence de l'urée dans les eaux de l'amnios..... 699
WOEHLER et LIEBIG. Action de l'acide cyanique sur l'alcool et l'aldéhyde. 382
— Thialdine et sélénaldine, bases organiques artificielles..... 525
WOLFF. Addition au mémoire sur le porphyre rouge des environs de Halle..... 226
WOSKRESSENSKY. Sur la composition de l'inuline..... 463
— Examen des combustibles minéraux de la Russie..... 628
WURTZ. Recherches sur la constitution des acides du phosphore..... 66
— Action du chlorure de cyanogène gazeux sur l'alcool..... 382
YORKE. Solubilité de l'oxyde de plomb dans l'eau distillée..... 112
ZANON. Sur les substances contenues dans l'achillea millefolium.... 583
ZININ. Sur l'azobenzide et l'acide nitrobenzoïque..... 409

FIN DE LA TABLE.